This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

COUNTWAY LIBRARY
HC 1JIE

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

RÉPERTOIRE

DE

CHIMIE PURE

Digitized by Google

Digitized by Google

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

RÉPERTOIRE

DE

CHIMIE PURE

COMPTE RENDU

DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE

EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

PAR

M. AD. WURTZ

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

CH. FRIEDEL, A. GIRARD, F. LEBLANC et A. RICHE.

A. LIEBEN, pour l'Allemagne, et **V. SAWITSCH**, pour la Russie.

CORRESPONDANTS :

MM.

WILLIAMSON, à Londres.

KEKULÉ, à Gand.

L. SCHISCHKOFF, à St-Pétersbourg.

MM.

FRAPOLLI, à Milan.

ARNAUDON, à Turin.

MUÑOS DE LUNA, à Madrid.

LOURENÇO.

PARIS

AU BUREAU DU JOURNAL

CHEZ PILLET FILS AINÉ, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5

1860

DEUXIÈME ANNÉE

Digitized by Google

BOSTON MEDICAL
SEP 2 1925
LIBRARY

CATALOGUED
2
D. B. S.

Digitized by Google

BOSTON MEDICAL
SEP 2 1925
LIBRARY

RÉPERTOIRE

DE

CHIMIE PURE

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur les équivalents et sur leur détermination, par **M. R. SCHNEIDER** (1).

La discussion de quelques équivalents conduit M. Schneider à rejeter le fait de l'égalité admise entre les équivalents de plusieurs métaux, tels que le manganèse et le chrome, le cobalt et le nickel. Il lui paraît difficile, d'un autre côté, d'admettre comme suffisamment démontrée, la divisibilité de certains équivalents par le quart ou la moitié de celui de l'hydrogène.

L'auteur ne pense pas non plus que l'analyse des chlorures par la méthode des sels d'argent puisse conduire, dans tous les cas, à des résultats assez exacts pour pouvoir servir à la détermination des équivalents.

Sur l'équivalent du manganèse et sur un nouveau mode de production du sesquioxyde de manganèse, par **M. R. SCHNEIDER** (2).

L'auteur présente des objections aux procédés employés par Berzelius (décomposition du chlorure manganeux par le nitrate d'argent et réduction par l'hydrogène du peroxyde de manganèse pur), par M. Dumas, et par M. de Hauer, pour déterminer l'équivalent du manganèse.

Il rend compte des expériences de M. Rawack, concernant la réduction par l'hydrogène de l'oxyde salin de manganèse (Mn^3O^4) en

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 619. 1859. N° 8.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 605. 1859. N° 8.

Digitized by Google

protoxyde, et d'autres expériences faites par lui-même, et qui consistent à déterminer la quantité d'eau et d'acide carbonique fournie par la décomposition de l'oxalate neutre de manganèse. La moyenne des premières expériences conduit au chiffre 27,009, et celle des dernières au chiffre 27,049.

L'équivalent du manganèse serait donc 27 d'après l'auteur. Berzelius avait trouvé le chiffre 27,56, et M. Dumas, dans son dernier mémoire, indique le chiffre 27,5.

Lorsqu'on chauffe au rouge, dans un courant d'oxygène, le résidu de la décomposition de l'oxalate de manganèse, il se produit du sesquioxyde de manganèse pur Mn^2O^3.

Sur l'équivalent du nickel, par **M. R. SCHNEIDER** (1).

M. Marignac ayant exprimé quelques doutes sur l'exactitude des résultats obtenus par M. Schneider dans la détermination de l'équivalent du nickel, ce dernier chimiste a repris ses expériences, qui consistent à déterminer exactement le carbone et le nickel dans l'oxalate de nickel. Il a retrouvé les mêmes nombres, et la moyenne de deux analyses a donné pour l'équivalent du nickel 29,027, ou sensiblement 29.

De la classification des métaux, d'après Haüy, par **M. MARCEL DE SERRES** (2).

Haüy avait classé les métaux en deux groupes, les hétéropsides et les autopsides; ceux-ci brillent d'eux-mêmes de l'éclat métallique, tandis qu'il n'en est pas ainsi des premiers; l'auteur s'attache à montrer que cette classification est fondée sur l'ensemble des propriétés des métaux, et qu'elle s'applique très-bien aux métaux découverts dans ces derniers temps.

Ce travail n'est pas de nature à être présenté en abrégé.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* T. CVII, p. 616. 1859. N° 8.

(2) *Comptes rendus,* T. XLIX, p. 738. Novembre 1859.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE

Recherches sur l'oxydation par l'iode de divers composés du soufre et de l'arsenic, par **M. L. PÉAN DE SAINT-GILLES** (1).

M. Filhol a montré que le procédé sulfhydrométrique de Dupasquier, procédé fondé comme on sait sur la décomposition des sulfures solubles par l'iode, est inexact lorsque le sulfure est mélangé à des carbonates ou à des silicates.

L'auteur de ce travail a répété ces expériences, et il pense que le bicarbonate a pour effet de fixer sur les sulfures et sur les hyposulfites un excès d'oxygène, et de favoriser, en vertu de son alcalinité, la production d'une quantité correspondante d'acide sulfurique aux dépens du soufre libre ou de l'acide tétrathionique formé par l'action directe de l'iode.

Dans l'analyse d'un sulfure mêlé de bicarbonate alcalin, il a obtenu un poids de sulfate de baryte représentant les 7 centièmes du soufre total.

Si l'on mélange du sulfoxyarséniate de potasse avec un acide et qu'on y ajoute de l'iode, celui-ci n'est pas absorbé; mais du soufre et de l'acide arsénieux sont mis en liberté.

$$AsO^3S^2,KO + HCl = KCl + AsO^3 + S^2 + HO.$$

L'iode décompose le sulfoxyarséniate de potasse isolé, et est absorbé par ce sel sensiblement dans la proportion d'un équivalent :

$$2(AsO^3S^2,KO) + I^2 = 2KI + AsO^5 + AsO^3 + S^4.$$

Si le sulfoxyarséniate est mêlé à un bicarbonate alcalin, il y a une absorption d'iode constamment supérieure à deux équivalents, ce qui tient à cette circonstance qu'une certaine quantité du soufre s'oxyde :

$$AsO^3S^2,KO + KO,HO,2CO^2 + I^2 = 2KI + AsO^5 + S^2 + HO + 2CO^2.$$

Faits pour servir à l'histoire des acides du phosphore et de l'arsenic, par **MM. L. HURTZIG et A. GEUTHER** (2).

Les auteurs ont réussi à transformer par la voie humide l'acide phosphorique tribasique en acide pyrophosphorique, en se servant de la mé-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LVII, p. 221. Octobre 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 159. [Nouv. sér., T. XXXV.] Août 1859.

Digitized by Google

thode suivante : On dissout du phosphate d'argent jaune dans de l'acide phosphorique et on évapore la solution; au bout de quelque temps il s'en dépose quelques paillettes blanches que l'on sépare. L'eau mère concentrée de nouveau se prend par le refroidissement en un sirop épais. On la traite par l'éther. Celui-ci s'échauffe jusqu'à l'ébullition, et il se sépare une poudre blanche cristalline qu'on lave à l'alcool, de manière à enlever l'excès d'acide phosphorique. Cette poudre, inaltérable par l'eau, constitue le pyrophosphate d'argent $2AgO,PO^5$.

Par l'action de l'acide phosphorique sur le phosphate d'argent tribasique il se forme sans doute le phosphate $\left.\begin{matrix}2AgO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5$ qui, en perdant de l'eau sous l'influence combinée de la chaleur et de l'acide phosphorique en excès, se convertit en pyrophosphate. On n'a pas réussi à transformer le pyrophosphate d'argent en métaphosphate sous l'influence d'un excès d'acide phosphorique.

Sur un arséniate d'argent. — L'arséniate d'argent brun se dissout facilement dans une solution d'acide arsénique. Lorsqu'on évapore la liqueur et qu'on la maintient pendant quelques jours à une température élevée, il s'en sépare une poudre blanche cristalline qui, lavée à l'alcool et séchée, offre la composition exprimée par la formule $AgO,2AsO^5$. L'eau décompose ce sel, lentement à froid et rapidement à chaud, en arséniate brun et en acide arsénique.

Action du perchlorure de phosphore sur les acides arsénieux et arsénique, — Il se forme par la réaction du perchlorure de phosphore sur l'acide arsénieux du chloroxyde de phosphore et du chlorure d'arsenic, selon l'équation : $2AsO^3 + 3PCl^5 = 3PO^2Cl^3 + 2AsCl^3$.

Lorsqu'on traite l'acide arsénique anhydre par le perchlorure de phosphore il se forme également du chlorure d'arsenic et du chloroxyde de phosphore, en même temps que du chlore est mis en liberté.

$$2AsO^5 + 5PCl^5 = 2AsCl^3 + 4Cl + PO^2Cl^3.$$

Sur les différents états de la silice, par **M. H. ROSE** (1).

La découverte inattendue, que l'on doit à M. Wöhler, de l'hydrogène silicié et de l'oxyde inférieur du silicium, ainsi que les recherches importantes de M. Marignac concernant l'isomorphisme des fluorures de silicium et des fluorures d'étain, assigne au silicium un poids atomique différent de celui que la plupart des chimistes ont gé-

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CVIII, p. 1, 1859, N° 9.

Digitized by Google

néralement admis jusque aujourd'hui. Tout ce qui concerne l'histoire encore obscure de l'acide silicique présente donc un intérêt tout actuel. L'objet du présent mémoire est d'appeler l'attention des chimistes sur les états isomériques de la silice.

L'acide silicique se présente sous deux états essentiellement distincts et caractérisés par des différences de densité et de propriétés chimiques.

La silice cristallisée présente une densité de 2,6 environ, et est attaquée difficilement par la potasse et même par l'acide fluorhydrique. Le cristal de roche, le quartz, la calcédoine, le silex, le grès et le sable quartzeux appartiennent à cette modification.

La silice amorphe se dissout très-facilement dans la solution de potasse et de soude; elle possède une densité de 2,2. Cette seconde modification de la silice comprend la silice gélatineuse, la silice pulvérulente résultant de l'attaque de certains minéraux ou provenant de la décomposition du fluorure de silicium par l'eau, les opales, la silice des carapaces d'infusoires et le quartz fondu. Cette silice amorphe montre une grande tendance à s'emparer de l'eau et peut en conserver une partie à des températures supérieures à 100°.

Lorsqu'on expose un cristal de roche parfaitement transparent à la température élevée d'un four à porcelaine (température évaluée à 2000°), non-seulement il ne fond point, mais encore il n'éprouve aucune modification dans son poids et dans sa densité. Mais lorsqu'un tel cristal présente des fissures, ou mieux encore lorsqu'on le pulvérise et qu'on l'expose dans cet état à la haute température du four à porcelaine, il se transforme en silice amorphe; la poudre calcinée ne présente plus qu'une densité de 2,394.

Lorsque l'on fond complétement le cristal de roche ou le quartz (Ch. Sainte-Claire Deville et Gaudin), on obtient des perles ou des masses fondues qui possèdent la densité de 2,2, et qui se dissolvent aussi facilement que la silice amorphe dans les lessives alcalines ou même dans la solution de carbonate de soude. Ces faits excluent l'idée que le cristal de roche ou le quartz ait été formé par voie de fusion. Les expériences de MM. de Senarmont et Daubrée montrent en effet que la silice cristallisée ne se forme qu'en présence de l'eau.

L'acide fluorhydrique concentré et fumant s'échauffe considérablement et bouillonne au contact de l'acide silicique d'une densité de 2,2, tandis qu'il dissout lentement et tranquillement la silice d'une densité de 2,6 et finement pulvérisée.

Digitized by Google

Sur les oxydes du cérium et sur les sulfates jaune et rouge de son oxyde intermédiaire, par M. RAMMELSBERG (1).

On obtient le cérium parfaitement pur de lanthane et de didyme en précipitant par l'eau le sous-sulfate d'oxyde céroso-cérique, d'après le procédé indiqué par M. Hermann.

M. Rammelsberg a trouvé pour l'équivalent du cérium le chiffre 576 (46 pour H = 1) identique avec celui indiqué par MM. Berin-Hermann et Jegel, et différent du chiffre trouvé par M. Marignac.

Le *protoxyde de cérium*, CeO, s'obtient en chauffant le carbonate ou l'oxalate de cérium dans un courant d'hydrogène pur. Il constitue une poudre gris bleuâtre, qui se transforme à l'air en oxyde céroso-cérique, en s'échauffant et en se colorant en jaune; son hydrate est blanc.

Oxyde céroso-cérique, CeO,Ce^2O^3. On l'obtient en calcinant à l'air le carbonate, l'oxalate ou le nitrate céreux. Il est blanc jaunâtre avec une légère teinte rouge, se colore d'une manière transitoire en jaune lorsqu'on le chauffe, et ne se dissout que dans l'acide sulfurique concentré en formant une liqueur orangée. L'hydrogène le réduit en oxyde céreux. Mais ni en le calcinant dans l'oxygène ni en le fondant avec du nitre, on ne peut l'oxyder davantage. Son hydrate renferme 3 atomes d'eau et prend naissance lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution de potasse tenant en dissolution de l'hydrate d'oxyde céreux.

La dissolution orangée de l'oxyde céroso-cérique dans l'acide sulfurique fournit deux sels, savoir :

Un *sulfate brun rouge ou orangé* (*a*) cristallisé en prismes hexagonaux et renfermant $3(CeO,SO^3) + Ce^2O^3,3SO^3 + 18HO$. Ce sel se décompose dans l'eau en séparant un sel basique jaune de soufre, et donne avec la potasse un précipité rouge grisâtre qui renferme $3CeO + Ce^2O^3$ et qui se colore en jaune à l'air, en se transformant en CeO,Ce^2O^3, et en attirant une petite quantité d'acide carbonique.

Un *sulfate jaune* (*b*) cristallisé confusément et qui renferme $CeO,SO^3 + Ce^2O^3,3SO^3 + 8$ aq. — Avec l'eau il se comporte comme le sel (*a*).

Le *sulfate céroso-cérique basique* formé par l'action de l'eau sur les

(1) *Bericht der K. Preuss. Akademie der Wissenschaften.* Avril 1859. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 67. 1859. N° 10.

Digitized by Google

sels précédents constitue un précipité jaune clair dont on peut représenter la composition par la formule :

$$2(CeO,SO^3) + 2(Ce^2O^3),SO^3 + 6\ aq.$$

Calcinés au rouge vif, tous ces sulfates laissent de l'oxyde céroso-cérique. Lorsqu'on mêle des solutions de sulfate céroso-cérique brun rouge (*a*) et de sulfate de potasse, il se forme un précipité jaune, cristallisé et constituant un mélange de sels doubles.

Avec le sulfate d'ammoniaque, il se forme de même un précipité grenu et cristallin, mais en même temps on peut obtenir de beaux cristaux orangés dont la composition répond à la formule :

$$9(AzH^4O,SO^3) + [CeO,SO^3 + 2(Ce^2O^3,3SO^3)] + 12\ aq.$$

Calcinés, ces sels doubles ammoniacaux laissent de l'oxyde céroso-cérique.

La composition de la cérite peut être représentée par la formule :

$$\left.\begin{matrix} CeO,LaO,DiO \\ CaO \\ FeO \end{matrix}\right]^2 SiO^2 + aq.$$

Lorsqu'on décompose ce minéral par l'acide chlorhydrique, la silice se sépare, mais retient une grande quantité des bases, et, chose digne de remarque, les oxydes de lanthane et de didyme y sont contenus en plus grande proportion, par rapport à l'oxyde de cérium, qu'ils ne le sont dans la solution chlorhydrique.

Sur les combinaisons de l'hyponiobium, par **M. H. ROSE** (1).

L'hyponiobium constitue une modification allotropique du niobium et forme avec l'oxygène l'acide hyponiobique, moins oxygéné que l'acide niobique. Aucun agent oxydant n'est capable de transformer l'acide hyponiobique en acide niobique, et cette transformation ne réussit qu'indirectement si l'on convertit l'acide hyponiobique en chlorure niobique, lequel, décomposé par l'eau, fournit de l'acide niobique.

L'hyponiobium forme avec le chlore, le fluor, le soufre, des combinaisons analogues par leur constitution à l'acide hyponiobique, et qui se distinguent essentiellement des composés correspondants du niobium. Aucune de ces combinaisons hyponiobiques n'est transformée directement en un composé niobique. Une des plus importantes est le

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CVIII, p. 273. 1859. N° 10.

Digitized by Google

sulfure, qui se transforme par le grillage en acide hyponiobique, tandis que le sulfure niobique donne de l'acide niobique.

Chloride hyponiobique. — C'est le chlorure blanc qui avait été désigné jusqu'à présent sous le nom de chlorure niobique et qu'on obtient généralement mélangé avec le chlorure jaune. On peut séparer les deux chlorures en chauffant le mélange dans un courant de chlore. Le chlorure jaune se volatilise avec une portion du chlorure blanc, et la plus grande partie du chlorure blanc reste. Dans cet état il renferme une trace d'acichlorure dont il est impossible de le débarrasser.

Sa composition est probablement exprimée par la formule $\cancel{N}b\cancel{C}l^3$.

L'hydrogène et les autres gaz réducteurs sont sans action sur le chloride hyponiobique.

L'acide sulfurique concentré le dissout à la longue en formant une solution trouble et en dégageant du gaz chlorhydrique. Lorsqu'on chauffe, la liqueur s'éclaircit; l'eau froide ne la trouble pas; à l'ébullition elle en précipite de l'acide hyponiobique.

Le chloride hyponiobique ne se dissout dans l'acide chlorhydrique ni à la température ordinaire ni à chaud; mais si l'on ajoute de l'eau, tout se dissout et l'ébullition ne produit pas de précipité dans la liqueur.

La potasse caustique dissout à froid le chloride hyponiobique.

L'alcool le dissout avec dégagement de chaleur. En distillant la solution on obtient un résidu solide, transparent, qui constitue probablement une combinaison d'acide hyponiobique avec l'oxyde d'éthyle. Ce résidu est soluble dans l'eau.

Mémoire sur quelques oxychlorures nouveaux et sur quelques phénomènes de statique chimique relatifs aux combinaisons basiques des principaux sesquioxydes, par **M. A. BÉCHAMP** (1).

I. *Nouvelle classe d'oxychlorures ou d'oxybromures basiques à un ou à deux métaux.*

On les a obtenus en dissolvant les sesquioxydes de fer, de chrome, d'aluminium, à l'état d'hydrates gélatineux, dans les sesquichlorures ou les sesquibromures de ces métaux.

Ces combinaisons sont très-solubles, bien que la quantité d'oxyde puisse y devenir considérable. Celles qui sont solides ne sont pas cristallisées; une partie d'entre elles n'a pu être obtenue qu'en dissolution.

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* T. LVII, p. 286. Novembre 1859.

Digitized by Google

Il existe deux séries d'oxychlorures de fer : l'une est formée de combinaisons insolubles, l'autre de combinaisons solubles. La première contient le sesquioxyde de fer sous sa modification insoluble, l'autre sous sa modification soluble.

Voici les formules que l'auteur attribue à ces composés :

Sesquichlorures oxyferriques insolubles :

$$Fe^2Cl^3,12Fe^2O^3$$
$$Fe^2Cl^3,17Fe^2O^3$$
$$Fe^2Cl^3,144Fe^2O^3$$
$$(Fe^2Cl^3)^2,25Fe^2O^3,41aq.$$

Sesquichlorures oxyferriques solubles :

$$Fe^2Cl^3,5Fe^2O^3$$
$$Fe^2Cl^3,12Fe^2O^3$$
$$Fe^2Cl^3,20Fe^2O^3.$$

Sesquichlorure de fer et hydrate de sesquioxyde de chrome, sesquichlorure de fer oxychromique :

$$Fe^2Cl^3,4Cr^2O^3.$$

Sesquichlorure de fer et alumine hydratée.

L'alumine se dissout lentement dans le sesquichlorure de fer neutre, mais en même temps le peroxyde de fer se précipite sans se redissoudre.

Sesquichlorure oxychromique soluble :

$$Cr^2Cl^3,3Cr^2O^3.$$

Sesquichlorures de chrome oxyferriques :

$$Cr^2Cl^3,3Fe^2O^3$$
$$(Cr^2Cl^3)^2,9Fe^2O^3$$
$$(Cr^2Cl^3)^2,15Fe^2O^3.$$

Sesquibromures de fer oxyferriques :

$$Fe^2Br^3,14Fe^2O^3.$$

La simple inspection de ces formules attribuées à des corps obtenus à l'état amorphe ou en solution, fait voir, ce nous semble, que l'auteur avait affaire à des mélanges et non point à des combinaisons proprement dites.

II. *De l'action des bases* (MO) *sur les principaux sesquichlorures.*

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'ammoniaque, de la potasse ou de la soude, ou les hydrates gélatineux des bases de la série magnésienne à une dissolution de sesquichlorure de fer, on remarque : 1° que les hydrates solubles occasionnent d'abord un précipité d'oxyde de fer,

Digitized by Google

qui se redissout ensuite peu à peu en donnant lieu à une liqueur qui devient de plus en plus foncée; 2° que les hydrates insolubles se dissolvent assez rapidement en donnant lieu aux mêmes phénomènes; 3° qu'il arrive un moment où l'oxyde ne se redissout plus, maisoù dans tous les cas le sesquioxyde déplacé est précipité sans retour, bien que la quantité de base ajoutée ne soit pas suffisante pour déplacer tout le sesquioxyde.

III. *Étude de quelques phénomènes de statique chimique, relatifs à l'action des acides, des sels neutres et de la chaleur sur les dissolutions des sesquioxychlorures solubles.*

Cette partie du travail n'est pas susceptible d'analyse; nous dirons seulement que l'auteur étudie :

1° L'influence des acides sur les sesquioxychlorures solubles;
2° L'influence des sels qui agissent en les décomposant;
3° L'influence des sels qui agissent sans les décomposer;
4° L'influence de la chaleur sur les dissolutions de ces oxychlorures.

Sur l'isomorphisme de l'oxyde d'étain, de la silice et de la zircone, par **M. G. ROSE** (1).

D'après les derniers travaux de M. Marignac, qui a constaté l'isomorphisme des fluostannates et des fluosilicates, il paraît certain que la silice a pour formule SiO^2. D'un autre côté, il paraît au moins probable que la zircone est constituée d'une manière analogue et représentée par la formule ZrO^2. Ceci a conduit M. G. Rose à regarder le zircon comme une combinaison de deux substances isomorphes, l'acide zirconique ZrO^2 et l'acide silicique SiO^2, capables de cristalliser chacune séparément, dans le type du prisme droit à base carrée. L'oxyde d'étain se rapprochant beaucoup par sa forme et ses angles du zircon, M. G. Rose conclut à l'isomorphisme de l'oxyde d'étain, de la silice et de la zircone.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 602. 1859. N° 8.

Digitized by Google

Sur les solutions aqueuse et alcoolique de permanganate de potasse, par **M. R. LUBOLDT** (1).

Une solution titrée de permanganate de potasse, préparée avec le sel cristallisé, peut être chauffée pendant une demi-heure au bain-marie à 100°, sans qu'il en résulte une altération de son titre. Additionnée de potasse, elle donne lieu à un dégagement d'oxygène; en même temps sa couleur passe au noir, puis au vert foncé. A ce moment l'action de la potasse s'arrête.

Ces faits rendent compte, d'un côté, de la facile altération de la liqueur ordinaire de caméléon, qui renferme toujours de la potasse en excès, et, de l'autre, de la stabilité des solutions préparées avec le permanganate cristallisé.

Une pareille solution, au bout d'un an, avait conservé exactement la même composition.

Note sur la préparation de l'hypermanganate de potasse, par **M. A. BÉCHAMP** (2).

On introduit dans une bassine de fer 10 parties de peroxyde de manganèse en poudre et 12 parties de potasse caustique bien fondue, on ajoute au mélange une petite quantité d'eau et on le dessèche rapidement. La masse alcaline encore chaude est introduite dans une cornue tubulée en grès, où l'on fait arriver un courant d'oxygène sec et pur.

L'absorption de ce gaz est rapide; on reconnaît que l'action touche à sa fin lorsque l'oxygène commence à se dégager par l'orifice d'un tube en verre plongeant dans du mercure, et adapté au col de la cornue. La masse refroidie et retirée de la cornue étant reprise par l'eau chaude, on y fait passer un courant d'acide carbonique qui, suivant les observations de MM. Mistcherlich et Forchhammer, transforme les manganates en permanganates. Quand la liqueur possède la teinte caractéristique de l'hypermanganate, on arrête le courant; on laisse déposer les oxydes inférieurs du manganèse et on évapore rapidement la solution, qui fournit du premier coup de beaux cristaux de permanganate. Les eaux mères en fournissent encore. En général 1 kilogramme de bioxyde donne 350 à 400 grammes d'hypermanganate de première cristallisation.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 315. 1859. N° 13.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LVII, p. 293. Novembre 1859.

Digitized by Google

Remarques sur les combinaisons du bismuth avec le chlore, le brome et l'iode, par **M. R. WEBER** (1).

On obtient facilement le protochlorure de bismuth en chauffant le trichlorure $\overline{B}iCl^3$ avec du bismuth métallique. Ce protochlorure se présente sous forme d'une masse cristalline brun noir, très-fusible, décomposable par l'eau. Une température élevée le transforme en perchlorure et en métal. Le sel ammoniac en solution concentrée le décompose aussi. L'analyse conduit à lui assigner la formule $\overline{B}iCl^2$.

On peut l'obtenir par l'action directe du chlore sur le bismuth en modérant cette action, par une disposition qui consiste à ne faire arriver le courant de chlore que dans la partie supérieure de la cornue renfermant le métal.

Le phosphore, le zinc, l'étain, le mercure, l'argent, etc., réduisent partiellement le perchlorure de bismuth, avec formation de protochlorure.

Le perbromure de bismuth $\overline{B}iBr^3$ paraît également donner naissance à un protobromure lorsqu'on le chauffe avec du bismuth métallique. Il se produit en effet une masse brune cristalline offrant des caractères analogues à ceux du protochlorure. Elle n'a pas pu être obtenue à l'état de pureté; l'analyse a toujours indiqué un excès de bismuth, tenu probablement en dissolution.

Le triiodure de bismuth s'obtient facilement en projetant de petites portions d'iode sur du bismuth fortement chauffé dans un tube, et en distillant le produit à l'abri du contact de l'air. Il est cristallin et d'un noir métallique. Il se comporte avec le bismuth métallique comme le tribromure.

Forme cristalline de l'oxyde de cuivre, par **M. JENZSCH** (2).

M. Th. Richter a observé dans les débris d'un fourneau ayant servi au grillage des minerais, dans la Muldner-Hütte, près de Freiberg, des masses cristallines et de petits cristaux noirs et éclatants d'oxyde cuivrique. Ces cristaux ont sans doute pris naissance par l'action de la vapeur d'eau sur le chlorure de cuivre. Leur densité a été trouvée de 6,451. Leur dureté se rapproche de celle de la chaux fluatée. Leur poudre est noire.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 596. 1859. N° 8.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 647. 1859. N° 8.

Digitized by Google

M. Jenzsch a reconnu que ce sont des prismes rhomboïdaux droits présentent les faces M, e^2, a^2, b^2. Les cristaux sont fréquemment maclés parallèlement à M. Il existe des clivages parallèles aux faces g^1 et e^2.

Angles principaux :

M sur M	=	99° 38′ 3/4
b^2 sur b^2	=	107° 2′ 2/3
b^2 sur M	=	95° 39′
e^2 sur M	=	113° 57′ 3/4
a^2 sur M	=	122° 58′

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Sur le feldspath vert de Bodenmais, en Bavière, par M. J. POTYKA (1).

Ce feldspath accompagne la pyrite magnétique ; il est rarement cristallisé, mais il appartient au type du prisme oblique dissymétrique. Sa densité est de 2,604 à 23°.

Moyenne de deux analyses, exécutées l'une par les carbonates de soude et de potasse, l'autre par le fluorhydrate d'ammoniaque :

Silice	63,12
Alumine	19,78
Protoxyde de fer	1,51
Chaux	0,66
Magnésie	0,13
Potasse	12,57
Soude	2,11
	99,88

Ces nombres conduisent à la formule $KO,3SiO^2 + Al^2O^3,2SiO^2$.

Analyse de l'anorthite de la roche de Konchekowskoi-Kamen (Oural), par M. J. POTYKA (2).

La roche de Konchekowskoi-Kamen est formée d'amphibole noire et d'un minéral feldspathique blanc, qui n'est autre chose que de

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 363. 1859. N° 10.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 110. 1859. N° 9.

Digitized by Google

l'anorthite, ainsi que le prouve l'analyse suivante, qui répond à la formule $CaO,SiO^2 + Al^2O^3,SiO^2$:

	Moyenne.	Oxygène.
Silice	45,31	23,52
Alumine	34,53	16,36
Peroxyde de fer	0,71	
Chaux	16,85	5,64
Magnésie	0,11	
Potasse	0,91	
Soude	2,59	
	101,01	

Densité, en fragments, 2,731 ; en poudre, 2,7325.

Analyse de la cérite, par M. RAMMELSBERG (1).

Moyenne de quatre analyses :

		Oxygène.
Silice	19,18	9,96
Protoxyde de cérium	64,55	11,17
Oxydes de lanthane et de didyme	7,28	
Chaux	1,35	
Protoxyde de fer	1,54	
Eau	5,71	5,09
	99,61	

Ces rapports sont à peu près exprimés par la formule :

$$\left.\begin{matrix} CeO \\ LaO, DiO \\ CaO, FeO \end{matrix}\right]^2 SiO^2 + aq(2).$$

Sur un nouveau minéral niobifère, par M. J. POTYKA (3).

M. Potyka a fait l'analyse d'un minéral de Norwége désigné sous le nom de *tyrite;* ce minéral se présente en petits fragments irréguliers noirs, d'une densité de 5,124; sa dureté est celle de l'apatite, sa poussière brun rouge.

Nous mettons en regard de cette analyse celle de la *fergusonite* du Groënland, exécutée par M. R. Weber au laboratoire de M. H. Rose.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 631. 1859. N° 8.

(2) Voyez page 7.

(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 590. 1859. N° 8.

Digitized by Google

	Minéral de Norwége.	Oxygène.	Fergusonite.
Acide hyponiobique	43,49		48,84
Zircone	0,80	9,09	6,93
Acide tungstique	1,35		
Oxyde d'étain	0,09		0,35
Oxyde de plomb	0,41		
Oxyde de cuivre	0,35		
Yttria	31,90		38,61
Protoxyde de cérium	3,68		3,05
Protoxyde de fer	1,12	9,48	Peroxyde de fer 1,48
Protoxyde d'urane	4,12		Oxyde d'urane 0,35
Chaux	1,95		
Magnésie	traces		
Potasse	7,23		
Eau	3,71		
	100,20		99,61

L'auteur exprime ces rapports par la formule $3RO,\ddot{N}bO^3$. Les différences que présente son analyse avec celle de la fergusonite par M. Weber, et celle de la tyrite par M. Forbes, le portent à considérer la substance analysée par lui comme différant de ces deux minéraux, et comme constituant une nouvelle espèce.

Sur l'oxyde de chrome de Faymont, dans le Val-d'Ajol (Vosges), par M. J. FOURNET (1).

Cet oxyde se trouve dans un filon considérable de quartz; quelquefois il ne fait que le colorer, d'autres fois il s'y rencontre sous la forme de croûtes ou d'enduits superficiels.

Essayé au chalumeau, il donne des verres qui sont, les uns d'une belle couleur émeraude, les autres d'une nuance équivoque indiquant la présence du fer. M. Seeligmann l'a traité par un mélange de salpêtre et de carbonate de soude, et a obtenu une solution jaune qui a fourni avec les sels de plomb le précipité caractéristique des chromates.

Cet oxyde se rencontre donc au Val-d'Ajol comme à Halle en Saxe, comme à Waldenburg en Silésie, et comme aux Ecouchets, mêlé à de l'oxyde de fer, dans des émissions quartzeuses.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 600. Octobre 1859.

Digitized by Google

CHIMIE ANALYTIQUE

Nouveau procédé pour l'attaque des silicates, par M. H. ROSE (1).

Lorsqu'on mélange la silice d'une densité de 2,2 avec deux ou trois fois son poids de *fluorhydrate d'ammoniaque* et qu'on chauffe le mélange dans un creuset de platine, la silice est complétement volatilisée à l'état de fluorure. Cette réaction est beaucoup moins facile avec le quartz et avec le sable.

Le fluorhydrate d'ammoniaque peut être employé avec beaucoup d'avantage pour l'attaque des silicates. On l'obtient facilement en saturant l'acide fluorhydrique par l'ammoniaque. L'acide impur, qui renferme ordinairement du fluorure de silicium, du fer, du plomb, peut servir pour cette préparation. On ajoute à la solution une petite quantité de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque, on laisse reposer, on décante et on évapore dans une capsule de platine. Pendant l'évaporation on a soin d'ajouter de temps en temps un morceau de carbonate d'ammoniaque. Lorsque la masse devient pâteuse, on remue avec une spatule de platine. Le sel bien desséché se conserve parfaitement dans des vases de platine, d'argent ou de gutta-percha.

S'agit-il d'attaquer un silicate, on mélange ce dernier, réduit en poudre fine, avec six fois son poids de fluorhydrate d'ammoniaque; on ajoute une petite quantité d'eau et on chauffe dans une capsule de platine, d'abord à une douce chaleur, et puis au rouge aussi longtemps qu'il se dégage des vapeurs. Généralement il suffit d'une seule opération pour compléter l'attaque. Le résidu est traité par l'acide sulfurique, et l'excès d'acide sulfurique chassé par l'évaporation. Dans le cas où les sulfates formés ne se dissolvent pas complétement dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, mais laissent un résidu, on traite de nouveau la partie insoluble par le fluorhydrate d'ammoniaque.

Il est bon de ne pas trop élever la température pendant l'attaque; car si le silicate renfermait de l'alumine, il pourrait se former un fluorure d'aluminium difficilement décomposable par l'acide sulfurique.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 20. 1859. N° 9.

Digitized by Google

Recherche de l'arsénic, par M. E. FILHOL (1).

L'auteur rappelle qu'il a proposé en 1848 de faire subir une modification au procédé de destruction des matières organiques par l'acide nitrique, et que cette modification a fait disparaître les inconvénients qu'on reprochait avec raison à cette méthode; son procédé consiste dans l'emploi d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, dans la proportion de 100 grammes du premier et de 10 à 12 gouttes du second, ce dernier n'étant ajouté que pour éviter la déflagration du résidu.

MM. Pelouze et Regnault font remarquer que ce procédé, bon sans doute entre les mains d'un chimiste expérimenté, peut présenter néanmoins de graves inconvénients.

Dosage de l'acide azotique libre, par M. F. G. SCHAFFGOTSCH (2).

L'acide azotique libre peut se doser à l'état d'azotate d'ammoniaque AzH^4O,AzO^5, sel d'une composition parfaitement constante, et qui peut être très-bien pesé dans un creuset fermé, après dessiccation à 115 ou 120°.

Séparation du sulfate de plomb et du sulfate de baryte, par M. J. LOEWE (3).

L'hyposulfite de soude dissout le sulfate de plomb et peut servir à séparer ce sel du sulfate de baryte. Pour cela on ajoute une solution concentrée d'hyposulfite de soude au mélange des deux sels, et on chauffe doucement sans dépasser 15 à 20°. Si on élevait davantage la température, il pourrait se former du sulfure de plomb insoluble dans l'hyposulfite.

On pèse le résidu de sulfate de baryte, soigneusement lavé; comme contrôle, on peut doser le plomb dans l'hyposulfite.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 677. Novembre 1859.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 64. 1859. N° 9.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 75. 1859. N° 10.

Digitized by Google

Séparation du peroxyde de fer et de l'oxyde de cuivre par l'ammoniaque, par **M. J. LOEWE** (1).

Lorsqu'on précipite par l'ammoniaque du peroxyde de fer en présence de l'oxyde de cuivre, le premier entraîne toujours une assez grande quantité du second, sans qu'il soit possible de l'en débarrasser par lavage. On réussit à obtenir une séparation complète en redissolvant l'oxyde de fer bien lavé et en le précipitant une seconde fois par l'ammoniaque.

Sur le dosage de l'argent, du plomb, du mercure, du bismuth et du cadmium à l'état de sulfures, par **M. J. LOEWE** (2).

On sait que l'hydrogène sulfuré précipite dans des solutions acides l'argent, le plomb, etc., à l'état de sulfures presque toujours mélangés d'un excès de soufre, circonstance qui s'oppose au dosage des métaux en question à l'état de sulfures. On peut remédier à cet inconvénient en traitant le précipité à chaud par une solution moyennement concentrée de sulfite de soude, qui dissout le soufre en se transformant en hyposulfite. On pèse après dessiccation à 105° avec le filtre, qui a été préalablement taré. L'addition d'une petite quantité d'hyposulfite de soude au sulfite paraît favoriser la dissolution du soufre.

CHIMIE ORGANIQUE

Action des acides sur les aldéhydes, par **MM. A. GEUTHER et R. CARTMELL** (3).

Acroléine et acide chlorhydrique. — Lorsqu'on sature d'acide chlorhydrique sec de l'acroléine maintenue à une basse température, il se produit un liquide épais, mais limpide, qu'on lave rapidement avec beaucoup d'eau froide et qu'on dessèche ensuite sur l'acide sulfurique. Il se transforme à la longue en une masse cristalline feutrée, blanche,

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 77. 1859. N° 10.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 73. 1859. N° 10.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 1. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Octobre 1859.

Digitized by Google

dont la composition est représentée par la formule $C^6H^5ClO^2$. Ce composé, fusible à 32°, se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il est insoluble dans l'eau et peut être bouilli avec ce liquide et avec les alcalis étendus sans décomposition sensible. Chauffé au bain-marie dans un tube scellé, avec de l'ammoniaque aqueuse, il se transforme en chlorhydrate d'ammoniaque et en acroléine-ammoniaque. Il ne se combine pas avec le chlorure de platine, et ne réduit que très-lentement à l'ébullition l'oxyde d'argent ammoniacal. La distillation le décompose en acroléine et en acide chlorhydrique. La dissolution du composé dans l'acide chlorhydrique concentré et dans les acides sulfurique et azotique étendus entraîne la même décomposition.

Chauffé en vase clos avec de la potasse alcoolique, il fournit du chlorure de potassium et une résine incolore probablement identique avec l'une ou l'autre des matières résineuses qui prennent naissance par la métamorphose de l'acroléine.

Distillé dans une cornue avec l'hydrate de potasse, il donne lieu à un dégagement d'hydrogène; en même temps passe à la distillation un corps huileux qui se prend en beaux cristaux incolores. C'est la métacroléine, corps isomère ou polymère de l'acroléine. Il se produit aussi une petite quantité de formiate et d'acétate de potasse.

La métacroléine cristallise facilement dans l'alcool et dans l'éther; elle fond à 50°. Distillée à plusieurs reprises, elle se décompose en fournissant beaucoup d'acroléine et une petite quantité de résine.

Les alcalis étendus ne l'altèrent pas; mais l'hydrate de potasse la décompose avec dégagement d'hydrogène et production d'une huile incolore. Les acides la transforment en acroléine; l'acide acétique la dissout sans l'altérer, et la soude la précipite de sa solution. Elle est insoluble dans l'eau froide et très-peu soluble dans l'eau chaude.

Elle ne réduit que très-difficilement la solution ammoniacale d'oxyde d'argent.

Avec l'acide chlorhydrique gazeux, la métacroléine reproduit la combinaison précédemment étudiée $C^6H^5ClO^2$ (1).

(1) Cette combinaison est formée par synthèse directe des éléments de l'acroléine et de l'acide chlorhydrique, sans élimination d'eau. L'acroléine y joue le rôle de base comme l'aldéhyde joue le rôle de base dans le diacétate découvert par M. Geuther. Les réactions qui donnent naissance à ces composés autorisent à envisager les aldéhydes comme des oxydes, comme des protoxydes, ainsi que je l'ai développé ailleurs. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LVI,

Digitized by Google

Acroléine et acide iodhydrique. — La réaction de ces deux corps est très-vive et produit une matière résineuse.

L'acide iodhydrique gazeux transforme la métacroléine en un liquide analogue au chlorhydrate d'acroléine, liquide qui peut être lavé à l'eau et qui se prend en cristaux à la température ordinaire.

Acroléine et eau. — Chauffée pendant huit jours au bain-marie en présence de l'eau, dans un tube scellé, l'acroléine donne naissance à un corps résineux fusible à 60°, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans l'eau chaude; il se produit en même temps une certaine proportion d'acide acrylique. La résine dégage de l'acroléine peu au-dessus de 100°, et à une température plus élevée d'autres produits huileux. Elle réduit à chaud l'oxyde d'argent ammoniacal, en formant un miroir.

Aldéhyde et acide chlorhydrique. — En analysant la couche supérieure du liquide obtenu dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde, après digestion sur du chlorure de calcium et sur de l'oxyde de plomb, on a obtenu des chiffres conduisant à la formule $C^{12}H^{12}Cl^2O^4$ (1).

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans ce liquide en élevant sa température à 50° ou au-dessus, le gaz entraîne de l'aldéhyde et de l'acide chlorhydrique, et il reste le corps $C^8H^8Cl^2O^2$.

Le composé $C^{12}H^{12}Cl^2O^4$, que les auteurs appellent *oxychlorure d'aldéhyde*, se décompose donc par la chaleur en donnant naissance à de l'aldéhyde et à l'oxychlorure d'éthylidène de M. Lieben $C^8H^8Cl^2O^2$, dont MM. Geuther et Cartmell transforment le nom, à tort selon nous, en *oxychloride d'aldéhyde.*

p. 349.) J'envisage l'aldéhyde comme un oxyde dérivé de l'hydrure d'éthyle $\cancel{C}^2H^5H$ *, par la substitution d'un atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène, Les formules suivantes montrent ce mode de dérivation :

$\cancel{C}^2H^2H^2H$. H, hydrure d'éthyle.
$\cancel{C}^2H^2H^2H$. Cl, chlorure d'éthyle.
$\cancel{C}^2H^2H^2Cl$. Cl, chlorure de chloréthyle (chlorure d'éthylidène).
$\cancel{C}^2H^2H^2(O.\ O) = \cancel{C}^2H^4\cancel{O}$ aldéhyde.

Ces formules rendent compte de l'isomérie entre l'aldéhyde et l'oxyde d'éthylène. L'un de ces corps renferme le radical éthyle modifié par substitution; l'autre le radical éthylène. Elles expliquent l'analogie de propriétés de ces corps, capables les uns et les autres de s'unir directement aux acides. Abstraction faite des relations d'isomérie, le chlorhydrate d'acroléine est une combinaison du même ordre que le chlorhydrate d'oxyde d'éthylène ou de propylène, quoiqu'elle appartienne à une autre série. A. W.

* $\cancel{C} = 12$ $H = 1.$ $\cancel{O} = 16.$ $O = 8.$ $\cancel{O} = (O.O)$.

(1) L'existence du composé $C^{12}H^{12}O^4Cl^2$ ne nous paraît pas suffisamment démontrée par une seule analyse. Quelle garantie de pureté présente un corps qui se décompose par la distillation à une basse température et qui n'a pas même été lavé à l'eau? Rien ne prouve que ce corps ne renferme pas un excès d'aldéhyde. A. W.

Digitized by Google

Aldéhyde et acide iodhydrique. — On obtient dans cette réaction deux couches de liquide, comme dans la précédente; le corps huileux produit se décompose très-facilement en aldéhyde et acide iodhydrique.

Aldéhyde et acide sulfureux. — L'aldéhyde absorbe une quantité considérable d'acide sulfureux, qui peut en être chassé par un courant d'acide carbonique à l'aide d'une douce chaleur. En ajoutant à la solution de l'alcool ammoniacal, il se produit, quand la liqueur est devenue neutre, un précipité de sulfite d'ammoniaque. Lorsque la solution est abandonnée longtemps à elle-même, l'aldéhyde qu'elle renferme est presque entièrement transformée en élaldéhyde. Cette dernière substance peut se séparer de la manière suivante : on ajoute à la liqueur assez d'eau pour tout dissoudre; on sature l'acide par la craie, et on distille jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de gouttelettes huileuses mélangées à l'eau qui passe. On ajoute de la soude caustique au liquide distillé et on l'abandonne plusieurs jours. L'aldéhyde qu'il pouvait renfermer se résinifie. On redistille et on sèche sur du chlorure de calcium l'huile recueillie; c'est de l'élaldéhyde pure, bouillant à 184°, se solidifiant à 10° en masse cristalline. Elle est assez soluble dans l'eau.

L'*hydrure de benzoyle* n'absorbe qu'une petite quantité d'acide chlorhydrique et ne forme pas avec lui de combinaison. L'acide iodhydrique au contraire donne avec cet hydrure une huile qui, lavée à l'eau et purifiée par agitation avec du bisulfite de soude en solution assez étendue, se prend en une masse de cristaux d'un jaune clair, faciles à dessécher sur l'acide sulfurique à une basse température. Ces cristaux, fusibles à 28°, sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, et peuvent être distillés sans altération avec l'eau en dégageant des vapeurs extrêmement irritantes. A la température ordinaire, ils possèdent une odeur qui rappelle d'une manière frappante celle du cresson. Leur composition est représentée par la formule $C^{42}H^{18}I^{4}O^{2}$; les auteurs désignent ce corps sous le nom d'*oxyiodide d'hydrure de benzoyle.* Une solution alcoolique de potasse le décompose peu à peu en donnant de l'iodure de potassium, une petite portion d'acide benzoïque et une huile soluble dans l'alcool, qui n'est pas de l'hydrure de benzoyle. L'ammoniaque paraît le transformer à la longue en hydrure de benzoyle. Il se décompose peu au-dessus de 100° en laissant une substance résineuse.

Hydrure de benzoyle et acide sulfureux. — Ces deux corps ne se combinent pas, même lorsqu'on les chauffe ensemble à 200°.

Digitized by Google

Recherches sur l'acétone, par M. STAEDELER (1).

Les principaux faits mentionnés dans ce travail ont été publiés en 1854. Quelques-uns de ces faits ayant été récemment mis en doute par M. Fittig, l'auteur a communiqué en détail les résultats de ses recherches antérieures.

Dans son travail sur l'acétone, M. Fittig (2) a décrit des cristaux particuliers qu'il obtient en faisant réagir le sodium sur l'acétone et en distillant le mélange. Il envisage ces cristaux comme un hydrate d'acétone $C^6H^{12}O^8 = C^6H^6O^2 + 6HO$. Telle n'est point leur composition, d'après l'auteur. Lorsque ces cristaux sont convenablement purifiés par deux cristallisations dans une petite quantité d'eau, ils donnent à l'analyse des nombres qui répondent à la formule :

$$C^{12}H^{26}O^{16} = C^{12}H^{12}O^2 + 14aq.$$

Ils perdent de l'eau lorsqu'on les chauffe ou qu'on les expose à l'air sec. Après les avoir desséchés pendant huit jours au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, M. Fittig a obtenu à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la formule :

$$C^{12}H^{12}O^2 + 4aq.$$

On peut admettre que la combinaison ainsi desséchée renferme encore de l'eau de cristallisation; car elle est encore cristalline, et ce n'est qu'en abandonnant toute son eau de cristallisation qu'elle se transforme en une matière oléagineuse.

La formule $C^{12}H^{12}O^2$ attribuée au nouveau corps, que l'auteur désigne sous le nom de *pinacone*, montre que ce corps prend naissance par la désoxydation que subit l'acétone sous l'influence du sodium. La soude produite réagit sur une autre portion de l'acétone en lui enlevant de l'eau et en la transformant en corps oléagineux. La plus grande partie de cette huile passe entre 205 et 210°. C'est de la phorone (3).

Constitution de l'acétone. — En ce qui concerne la constitution de l'acétone, l'auteur se rallie à l'idée que ce corps est de l'aldéhyde, dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par du méthyle. Il fait remarquer que cette idée a été énoncée pour la première fois par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 277. [Nouv. sér., T. XXXV.] Septembre 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 381.

(3) *Voyez* FITTIG, *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 383.

Digitized by Google

M. Lœwig (1). Si l'acétone est de la méthyl-aldéhyde, elle doit renfermer le radical méthyle uni au radical acétyle.

$$\left.\begin{array}{l} C^4H^3O^2 \\ C^2H^3 \end{array}\right\}$$

L'auteur considère le radical acétyle lui-même comme formé de $C^2(C^2H^3)O^2$, et exprime en conséquence la constitution de l'acétone par la formule rationnelle :

$$\left.\begin{array}{l} C^2(C^2H^3)O^2 \\ C^2H^3 \end{array}\right\}$$

Il entre à cet égard dans des développements que nous ne pouvons reproduire ici.

Produits chlorés de l'acétone. — Le corps décrit dans un mémoire précédent sous le nom d'*acétone quintichlorée* (2), se forme par l'action d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique sur un grand nombre de substances organiques, telles que les acides quinique, citrique, gallique, pyrogallique, salicylique, la quinone, l'acide catéchique, l'indigo, la tyrosine, la chair musculaire, le blanc d'œuf, etc.

Pour obtenir ce corps à l'état de pureté on a employé de l'acide quinique. On a dissous cet acide dans l'eau avec du chlorate de potasse. A la solution bouillante on a ajouté par portions de l'acide chlorhydrique concentré. Le produit recueilli dans le récipient ayant été cohobé, on a distillé de nouveau et on a rectifié à plusieurs reprises les liquides distillés sur une petite quantité de chlorure de calcium, en recueillant chaque fois l'huile séparée. Sensiblement pur, ce corps oléagineux se prend en une masse cristalline lorsque, recouvert d'une couche d'eau, il est exposé à une température de — 4° à — 5°. Dans le cas où le produit ne cristalliserait pas à cette température, il faudrait l'agiter avec de l'eau glacée, décanter la solution limpide et la chauffer à 60°. La plus grande partie de l'huile dissoute se sépare ainsi. On la transforme dans l'hydrate cristallin en y ajoutant une petite quantité d'eau et en refroidissant fortement. Les cristaux exprimés entre des feuilles de papier sont fondus dans un tube. Il se forme deux couches, une supérieure aqueuse et une inférieure oléagineuse, qu'on enlève avec une pipette pour la dessécher dans le vide. Cette matière constitue la pentachloracétone anhydre $C^6HCl^5O^2$.

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. L, p. 299.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XLII, p. 227. 1854.

Digitized by Google

L'analyse du produit cristallin desséché à l'air conduit à la formule :

$$C^6HCl^5O^2 + 8aq.$$

La pentachloracétone est un liquide incolore posssédant une saveur brûlante et aromatique, et une odeur particulière ressemblant à celle du chloral. Elle ne se solidifie pas à 20°, se volatilise lentement à l'air, à la température ordinaire, et distille à environ 190°, sans décomposition, à ce qu'il semble. Avec la vapeur d'eau elle passe très-facilement. Sa densité est comprise entre 1,6 et 1,7. Elle produit sur le papier des taches grasses qui ne persistent point. L'eau et l'alcool la dissolvent en toutes proportions; l'acide sulfurique concentré ne la brunit pas. L'eau à 0° en dissout environ un dixième de son poids, et de son côté la pentachloracétone dissout une certaine quantité d'eau sans changer d'aspect. Mais lorsqu'on l'expose dans cet état d'hydratation à la chaleur de la main, elle se trouble comme fait la conicine hydratée.

Lorsqu'on agite la pentachloracétone avec son volume ou deux fois son volume d'eau à 0°, elle se transforme en un hydrate cristallin qui, à l'état sec, présente l'aspect du chlorate de potasse. Ces cristaux constituent des tables rhomboïdales dont les angles sont de 116°,24′ et 63°,36′. Ils fondent entre 15 et 17° et se volatilisent lentement à l'air à cette température.

La solution aqueuse de pentachloracétone, saturée à 0°, se trouble et devient laiteuse lorsqu'on la chauffe doucement. Elle montre une réaction acide et peut être neutralisée par l'eau de baryte sans subir une décomposition apparente. Mais si l'on broie l'hydrate de pentachloracétone avec de la baryte ou de la chaux, il se développe une odeur de chloroforme. La solution alcoolique de ce corps s'échauffe au contact de la potasse alcoolique; il se sépare du chlorure de potassium et des paillettes d'un sel de potasse particulier.

En décomposant l'acide citrique par le chlore à la lumière solaire, M. Plantamour a obtenu, comme on sait, un corps chloré oléagineux dont il a représenté la composition par la formule $C^8Cl^8O^3$. Ce corps, mis en contact avec de l'eau froide, forme un hydrate $C^8Cl^8O^3 + 2aq$. Les formules $C^6Cl^6O^2$ et $C^6Cl^6O^2 + 2aq$ s'accordent très-bien avec les analyses de M. Plantamour, et on peut regarder comme très-probable que le composé dont il s'agit est la perchloracétone. En décomposant ce corps chloré par la potasse alcoolique, ce dernier chimiste a obtenu indépendamment du chlorure de potassium un sel de potasse cristallisé en écailles, et dont il représente la composition par la formule

Digitized by Google

$C^4Cl^2KO^4$. Il est très-probable que ce sel était du bichloracétate de potasse :

$$\left.\begin{matrix} C^4HCl^2O^2 \\ K \end{matrix}\right\}\Theta \text{ (1).}$$

On sait qu'en traitant l'acétone par le chlore sec, sir R. Kane a obtenu un corps chloré qu'il a nommé chloral mésitique, et qui représente de l'acétone dans laquelle 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 atomes de chlore (2). Un procédé plus commode pour préparer cette acétone dichlorée consiste à ajouter par petites portions du chlorate de potasse pulvérisé à un mélange d'acétone avec deux fois son volume d'acide chlorhydrique étendu. La liqueur s'échauffe et laisse déposer bientôt l'acétone dichlorée sous forme d'un liquide oléagineux dense.

Veut-on obtenir des produits de substitution plus riches en chlore, on fait agir ce gaz sur un mélange d'acétone et d'esprit de bois. M. Bouis (3) a obtenu la trichloracétone $C^6H^3Cl^3O^2$ et la tétrachloracétone $C^6H^2Cl^4O^2$ en traitant directement l'esprit de bois par le chlore à la lumière diffuse. Mais il est probable (4) que l'esprit de bois employé par M. Bouis renfermait de l'acétone.

Acétone-ammoniaque, bisulfite d'acétone-ammoniaque, acétonine. — Lorsque dans un mélange d'acétone et d'éther on dirige un courant de gaz ammoniac sec, on ne voit aucun produit cristallin se séparer. La liqueur étant abandonnée à l'évaporation spontanée, il reste comme résidu un produit sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et dont l'odeur rappelle celle de l'aldéhyde-ammoniaque. La solution aqueuse de ce produit réduit le nitrate d'argent. Conservée, même dans des vases bien bouchés, l'acétone-ammoniaque se décompose spontanément en dégageant de l'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute de l'acétone à une solution alcoolique de bisulfite d'ammoniaque, le mélange s'échauffe spontanément, et au bout de

(1) $O = 8$, $\Theta = 16$.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LVI, p. 244, et *Répert. de Chimie pure*, L. I, p. 384.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XXI, p. 11.

(4) Il nous semble que cette assertion de l'auteur avait besoin d'être appuyée sur des preuves directes. Nous ferons remarquer que M. Staedeler se contente de dire d'une manière générale qu'on obtient des produits chlorés de l'acétone en faisant passer du chlore à travers un mélange d'acétone et d'esprit de bois, mais qu'il ne décrit aucune expérience précise et ne cite aucune analyse à l'appui de son opinion. Nous devons ajouter que les observations de M. Cloëz (*Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 642 et *Rép. de Chimie pure*, T. I, p. 303) sont d'accord avec celles de M. Bouis sur ce point, que les produits formés par l'action du chlore ou du brome sur l'alcool renferment plus de carbone que l'esprit de bois, et résultent par conséquent d'une complication moléculaire. A. W.

Digitized by Google

quelques instants il se précipite des paillettes brillantes d'une combinaison renfermant :

$$AzH^3,2HO,S^2O^4 + C^6H^6O^2 = \left.\begin{matrix}S^2O^2\\AzH^4,H\end{matrix}\right\}O^2,\ \left.\begin{matrix}C^2(C^2H^3)O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}$$

Le bisulfite d'acétone-ammoniaque est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il se décompose très-facilement en dégageant l'odeur de l'acétone et de l'acide sulfureux.

En se décomposant spontanément, l'acétone-ammoniaque dégage de l'ammoniaque et se transforme en une matière que l'on peut comparer à l'hydrobenzamide formée dans des circonstances analogues.

$$3(AzH^3,C^6H^6O^2) = AzH^3 + 6HO + C^{18}H^{18}Az^2.$$

De même que l'hydrobenzamide se convertit en un corps isomère, l'amarine, de même la substance dont il s'agit peut se transformer en une véritable base, l'acétonine. Cette transformation s'accomplit lentement à la température ordinaire, plus rapidement lorsqu'on chauffe à 100° ou avec une solution faible de potasse. Elle n'est jamais complète et l'on n'obtient qu'une petite quantité de produit. L'acétonine $C^{18}H^{18}Az^2$ forme avec l'acide oxalique un sel acide cristallisable qui renferme :

$$C^{18}H^{19}Az^2,H\left.\begin{matrix}C^4O^4\\\\\end{matrix}\right\}O^2 + 2aq\ (1).$$

Acide acétonique. — Cet acide prend naissance dans les mêmes circonstances que l'acide formo-benzoïlique. Pour le préparer on mélange de l'acétone avec de l'acide prussique aqueux et de l'acide chlorhydrique, et on abandonne le mélange pendant quelque temps à lui-même. On fait ensuite bouillir le liquide dans un appareil convenable et on l'évapore au bain-marie. Le résidu brunâtre se prend en masse cristalline par le refroidissement. Ces cristaux, comprimés entre des feuilles de papier, sont formés de sel ammoniac et d'acide acétonique. L'éther leur enlève ce dernier acide et le laisse cristalliser par l'évaporation.

L'acide acétonique $C^8H^8O^6$ est sans odeur, d'une saveur fortement acide. Il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther, et se dépose de ces solutions sous forme de petits prismes incolores.

Comme l'acide lactique, l'acide acétonique se volatilise légèrement avec les vapeurs d'eau. Lorsqu'on le chauffe, il fond en un liquide incolore qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. L'acide

(1) Voir, pour plus de détails, *Annales de Chimie et de Physique*, T. XLII, p. 228, 1854. Nous renvoyons au même volume des *Annales* pour ce qui concerne la *thiacétonine* et la *carbothiacétonine*. A. W.

Digitized by Google

sulfurique ne l'altère pas à froid; à chaud il le décompose avec dégagement de gaz. La potasse caustique en dégage à chaud l'odeur de l'acétone. La solution d'acide acétonique neutralisée par l'ammoniaque réduit le nitrate d'argent.

On obtient l'acétonate de zinc $ZnO,C^8H^7O^5 + 2aq$ en faisant bouillir la solution aqueuse de l'acide avec du carbonate de zinc. Il cristallise en petites lamelles hexagonales ou en prismes. Ces cristaux sont très-peu solubles dans l'eau.

L'acétonate de baryte $BaO,C^8H^7O^5$ peut être obtenu également sous forme de cristaux.

L'acide acétonique se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone.}} + \underbrace{C^2AzH}_{\text{Ac. prussique.}} + 4HO + HCl = AzH^4Cl + \underbrace{C^8H^8O^6}_{\text{Ac. acétonique.}} \text{ (1).}$$

Sur la synthèse de l'acide acétique, par **M. J. A. WANKLYN** (2).

Dans un travail précédent (3) l'auteur a montré que par l'action de l'acide carbonique sur le sodium-éthyle il se forme de l'acide propionique. On pouvait supposer que d'autres acides appartenant à la série des acides gras volatils prendraient naissance par l'action de l'acide carbonique sur les radicaux organométalliques renfermant les homologues de l'éthyle. L'expérience a montré qu'il en est ainsi.

En faisant réagir l'acide carbonique sur le sodium-méthyle on a obtenu de l'acide acétique.

Pour préparer le sodium-méthyle on a ajouté du sodium à une solution de zinco-méthyle dans l'éther.

Dans la solution de sodium-méthyle ainsi obtenue on a dirigé un courant d'acide carbonique. Il y a eu dégagement de chaleur et la masse a fini par se solidifier. On l'a triturée avec du mercure pour amalgamer l'excès de sodium, puis on l'a délayée dans l'eau et on a distillé la solution avec de l'acide sulfurique étendu; il a passé de l'acide acétique, qui a été converti en sel d'argent. On a analysé l'acétate d'argent. L'équation suivante rend compte de la formation de l'acide acétique dans ces circonstances :

$$C^2O^4 + Na(C^2H^3) = \underbrace{C^2O^2(C^2H^3)\left.\begin{matrix}\\ Na\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acétate de soude.}}$$

(1) Je suis porté à croire que l'acide butylactique que j'ai décrit il y a quelque temps est identique avec l'acide acétonique de M. Staedeler. A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 234. [Nouv. sér., T. XXXV.] Août 1859.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 33.

Digitized by Google

On s'est assuré d'ailleurs que l'acide acétique n'a pas pu se former par l'oxydation de l'éther de la solution de sodium-méthyle.

Sur l'acide aldéhydique, par **MM. W. HEINTZ et J. WISLICENUS** (1).

M. Liebig avait admis (2) que lorsque l'aldéhyde réduit l'oxyde d'argent, il se produit le sel d'argent d'un acide intermédiaire entre l'aldéhyde et l'acide acétique, acide dont la formule serait :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2 \text{ ou } \left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

Ces formules se trouvant en désaccord avec la théorie des types et avec la loi des nombres pairs, MM. Heintz et Wislicenus ont entrepris de vérifier l'existence de l'acide aldéhydique et d'étudier la réaction dans laquelle il pouvait prendre naissance.

L'analyse des sels d'argent et de baryte et le dosage comparé de la quantité d'argent qui est précipitée et de celle qui entre en solution leur a fait reconnaître que dans l'oxydation de l'aldéhyde par l'oxyde d'argent il se produit, sans intermédiaire, de l'acide acétique. Le sel de baryte parfaitement dépouillé d'aldéhyde ne jouit d'ailleurs pas des propriétés réductrices attribuées à l'aldéhydate (3).

Transformation du sesquichlorure et du protochlorure de carbone en acide oxalique, par **M. A. GEUTHER** (4).

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours au bain d'huile à 210 ou 220° un mélange de sesquichlorure de carbone C^4Cl^6 avec de l'hydrate de potasse en poudre dans le rapport de 1 équivalent du premier corps et de 8 équivalents du second, il se forme du chlorure de potassium et de l'oxalate de potasse sans produits accessoires (5). Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^4Cl^6 + 8KO,HO = K^2O^2,C^4O^6 + 6KCl + 8HO.$$

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 101. 1859. N° 9.

(2) *Annalen der Pharmacie*, T. XIV, p. 133.

(3) Gerhardt, pour mettre les faits annoncés par M. Liebig d'accord avec sa propre théorie, avait admis la production d'un acétylure d'argent $C^4H^3AgO^2$. Cette hypothèse ne s'accorde pas non plus avec les résultats obtenus par MM. Heintz et Wislicenus.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 174. [Nouv. sér., T. XXXV.] Août 1859.

(5) L'auteur fait remarquer dans une note que la formation d'acide oxalique par l'action du chlorure de carbone sur une solution alcoolique de potasse a été mentionnée par M. Berthelot. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LIV, p. 87.)

Digitized by Google

Lorsqu'on chauffe pendant quelque temps à 200° 1 équivalent de protochlorure de carbone C^4Cl^4 avec au moins 6 équivalents d'hydrate de potasse en poudre, il se forme également de l'oxalate de potasse et il se dégage de l'hydrogène :

$$C^4Cl^4 + 6KO,HO = K^2O^2,C^4O^6 + 4KCl + 4HO + 2H.$$

Recherches sur l'existence d'acides anhydres renfermant les radicaux d'acides monobasiques et d'acides bibasiques, et description de l'acide éthylsuccinique, par **M. W. HEINTZ** (1).

Dans leur travail sur les acides anhydres, MM. Gerhardt et Chiozza avaient annoncé que les anhydrides des acides bibasiques ne peuvent pas se combiner avec les anhydrides des acides monobasiques. M. Heintz a pris à tâche de vérifier cette proposition. Ayant fait réagir du chlorure d'acétyle sur de l'oxalate neutre de potasse, il a observé un dégagement de gaz, mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, et a obtenu de l'acide acétique anhydre (2). Il a reconnu ensuite que par l'action du chlorure d'acétyle sur le succinate de baryte et par la réaction du chlorure de succinyle (3) sur l'acétate de soude, il ne se produit que de l'acide succinique et de l'acide acétique anhydre.

Ayant traité d'abord par l'éther, puis par l'alcool absolu les produits de l'action du chlorure d'acétyle sur le succinate de baryte et du chlorure de succinyle sur l'acétate de soude, il a constaté, après évaporation de l'alcool, la formation d'une certaine quantité d'acide éthylsuccinique et de succinate d'éthyle.

Pour mieux étudier les propriétés de l'acide éthylsuccinique, M. Heintz en a préparé une certaine quantité en faisant bouillir de l'acide succinique anhydre avec de l'alcool absolu, reprenant par l'eau, qui laisse l'éther succinique non dissous, saturant par la baryte,

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 70. 1859. N° 9.

(2) M. Heintz fait observer qu'il a fait cette expérience dans le but d'obtenir un composé renfermant à la fois les radicaux acétyle et oxalyle. Les acides tartrique, malique et citrique donnent, comme on sait, de l'acétate et de l'oxalate de potasse lorsqu'on les chauffe avec de la potasse caustique. En raison de ces faits, l'auteur a pensé qu'il était permis d'espérer de former artificiellement un de ces acides. Cette pensée l'a guidé dans les expériences qu'il décrit. Elle me paraît digne d'attention. J'avais fait dans le temps une expérience analogue à celle que décrit M. Heintz. Seulement j'avais fait réagir le chlorure d'acétyle sur l'oxalate acide de potasse, dans l'espoir d'obtenir de l'acide tartrique anhydre, selon l'équation $\cancel{C}^2H^3\cancel{O},Cl + \cancel{C}^2HK\cancel{O}^4 = ClK + \cancel{C}^4H^4\cancel{O}^5$. Mes prévisions ont été trompées. Ainsi que M. Heintz, j'ai observé un dégagement d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. A. W.

(3) A cette occasion, il a remarqué que le chlorure de succinyle se prend à 0° en beaux cristaux tabulaires et incolores.

Digitized by Google

traitant par l'acide carbonique, évaporant et reprenant enfin par l'alcool absolu chaud. Il reste du succinate de baryte. La solution alcoolique, étant concentrée au bain-marie et additionnée d'éther jusqu'au premier trouble, laisse déposer des cristaux d'éthylsuccinate de baryte. Ceux-ci, décomposés par l'acide sulfurique, fournissent l'acide éthylsuccinique $\left.\begin{matrix}C^8H^4O^4\\C^4H^5,H\end{matrix}\right\}O^4$, qui se présente sous forme d'un liquide incolore, légèrement sirupeux, soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau en toute proportion, volatil sans décomposition.

On n'est pas parvenu à préparer cet acide en distillant ensemble un mélange d'équivalents égaux d'acide succinique et d'éther succinique.

L'éthylsuccinate de soude peut s'obtenir en cristaux aciculaires solubles dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther. Il est déliquescent à l'air très-humide; sa solution est précipitée en blanc par l'azotate d'argent.

Le sel de potasse offre de grandes analogies avec le précédent. Celui de magnésie est amorphe, ainsi que ceux de chaux, de protoxyde de manganèse et d'argent. Les sels de baryte, de cuivre et de zinc peuvent être obtenus en petits cristaux. Tous sont anhydres et renferment $\left.\begin{matrix}C^8H^4O^4\\C^4H^5M\end{matrix}\right\}O^4$.

On ne peut obtenir ni l'acide éthylsuccinique ni l'éther succinique par l'ébullition de l'acide succinique hydraté avec l'alcool absolu.

L'éther succinique se transforme en acide éthylsuccinique lorsqu'on mélange cet éther avec de l'eau et avec un équivalent d'hydrate de baryte et lorsqu'on fait évaporer le mélange à siccité au bain-marie.

Sur un nouveau dérivé de l'acide urique, l'oxalantine, par M. H. LIMPRICHT (1).

On sait que l'alloxane et l'acide parabanique, produits d'oxydation de l'acide urique, montrent une grande analogie de propriétés. En contact avec les alcalis, tous deux fixent deux atomes d'eau et se convertissent en acides :

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2HO = \underbrace{C^8H^4Az^2O^{10}}_{\text{Ac. alloxanique.}}$$

$$\underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Ac. parabanique.}} + 2HO = \underbrace{C^6H^4Az^2O^8}_{\text{Ac. oxalurique.}}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 133. [Nouv. sér., T. XXXV.] Août 1859.

Digitized by Google

Lorsqu'on les fait bouillir avec les alcalis, ils fixent 4HO et se dédoublent l'un en urée et en acide mesoxalique, l'autre en urée et en acide oxalique :

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 4HO = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^6H^2O^{10}}_{\text{Ac. mésoxalique.}}$$

$$\underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Ac. parabanique.}} + 4HO = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Ac. oxalique.}}$$

D'un autre côté, on sait que par l'action de substances réductrices sur l'alloxane, il se forme de l'alloxantine. Le terme correspondant à l'alloxantine existe aussi dans la série de l'acide parabanique. C'est un nouveau corps qu'on peut nommer *oxalantine.*

$$\underbrace{2C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2H = \underbrace{C^{16}H^4Az^4O^{14}}_{\text{Alloxantine.}} + 2HO$$

$$\underbrace{2C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Ac. parabanique.}} + 2H = \underbrace{C^{12}H^4Az^4O^{10}}_{\text{Oxalantine.}} + 2HO$$

L'hydrogène sulfuré est sans action sur la solution d'acide parabanique. Mais lorsqu'on ajoute à cet acide de l'acide chlorhydrique étendu et du zinc, on observe un dégagement lent d'hydrogène et la formation d'une poudre blanche cristalline, combinaison d'oxalantine avec l'oxyde de zinc.

On délaye cette poudre blanche dans l'eau et on la décompose par l'hydrogène sulfuré. La solution convenablement concentrée fournit l'oxalantine sous forme de croûtes cristallines. C'est une substance peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse est légèrement acide. Chauffée avec de l'oxyde de mercure ou avec du nitrate d'argent, elle reste parfaitement transparente, mais lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque, on observe une réduction instantanée. Chauffée avec de l'acide nitrique moyennement concentré, ou avec du peroxyde de plomb, l'oxalantine n'éprouve aucune oxydation. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^4Az^4O^{10} + 2HO,$$

dans laquelle on admet deux équivalents d'eau de cristallisation; mais il est à remarquer qu'on ne peut pas chasser cette eau par la chaleur sans décomposer le corps profondément.

L'oxalantine se dissout facilement dans les alcalis caustiques et carbonatés, dans ces derniers avec effervescence. En évaporant ces solutions on obtient, à ce qu'il semble, des oxalurates; mais ce point n'est pas établi avec certitude.

Digitized by Google

Recherches sur le groupe quinonique, par M. O. HESSE (1).

Acide carbohydroquinonique. — Cette substance s'obtient en agitant avec de petites quantités de brome une solution d'acide quinique, jusqu'à ce que le brome ne soit plus absorbé, même après 12 heures. La réaction terminée, on sépare l'excès de brome, on étend la liqueur d'eau et on filtre. On sépare ainsi des aiguilles cristallines d'une substance jaune clair insoluble dans l'eau et qui se forme en très-petite quantité.

La solution limpide est traitée par le carbonate de plomb, jusqu'à ce ce dernier commence à se charger de matières organiques; elle est ensuite filtrée, neutralisée par l'ammoniaque et précipitée par le sous-acétate de plomb. Le précipité renferme l'acide nouveau; on le décompose par l'hydrogène sulfuré et on évapore au bain-marie; on obtient ainsi des cristaux bruns qu'on purifie au moyen du noir animal, et par une nouvelle cristallisation dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. L'acide carbohydroquinonique se présente sous la forme d'aiguilles, de paillettes rhomboïdales ou de cristaux grenus. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude. L'eau à 17° en dissout 2 à 2,5 %. Il possède une réaction franchement acide et une saveur âcide et amère à la fois. Ses sels sont en général solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et se colorent en brun à l'air. La solution aqueuse donne un précipité par l'acétate de plomb et réduit l'azotate d'argent et le bichlorure de mercure en métal et l'hydrate cuivrique en oxyde cuivreux. Avec le perchlorure de fer elle produit une coloration verte intense, sans précipitation; cette coloration peut être détruite par un excès du sel de fer.

L'acide azotique concentré décompose l'acide carbohydroquinonique avec production d'acide oxalique.

Cristallisé, le nouvel acide renferme 2 équivalents d'eau, qu'il perd à 160°. Sa formule est :

$$C^{14}H^{6}O^{8} + 2HO.$$

Le sel de plomb est basique et peut être représenté par :

$$C^{14}H^{5}PbO^{8} + 2PbO.$$

On a préparé en outre les sels de baryte, de magnésie, de protoxyde de manganèse et de zinc.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 52. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Octobre 1859.

Digitized by Google

n faisant passer un courant d'ammoniaque sur l'acide sec en poudre, on obtient une combinaison très-instable, soluble dans l'eau, et qui renferme $C^{14}H^{6}O^{8} + 2AzH^{3}$.

Sur l'action des acides sur le glycol, par **M. MAXWELL SIMPSON.**

[SECOND MÉMOIRE.] (1)

Un procédé facile pour préparer la chloracétine du glycol consiste à traiter le glycol monoacétique, maintenu à 100° au bain-marie, par un courant de gaz chlorhydrique sec. On ajoute de l'eau au produit de la réaction, on lave le liquide oléagineux précipité, on le déshydrate par le chlorure de calcium et on le distille. La chloracétine du glycol passe entre 144 et 146°. La réaction qui donne naissance à ce corps peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^4 + HCl = \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2 + 2HO$$

L'expérience a donné le nombre 4,369 pour la densité de vapeur de la chloracétine du glycol. Lorsqu'on traite ce corps par une solution de potasse, il donne de l'oxyde d'éthylène et non pas du glycol.

Butyroacétate de glycol (2). Ce composé se forme par la réaction de quantités équivalentes de butyrate d'argent et de chloracétine du glycol :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Chloracétine.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Butyrate d'argent.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2 \\ C^8H^7O^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Butyroacétate de glycol.}} + AgCl$$

On traite le produit par l'éther et on distille. Le butyroacétate passe entre 208 et 215°. Sa composition est exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2 \\ C^8H^7O^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

Sa saveur est amère et piquante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il est plus dense que l'eau. C'est un corps très-stable, que la potasse bouillante ne décompose que difficilement.

(1) *Proceedings of the London Royal Society*, T. X, p. 114. Ces recherches forment la suite de celles qui ont déjà été entreprises par l'auteur sur le même sujet et dont un extrait a été inséré au T. I, page 467 de ce recueil.

(2) Je pense qu'il serait plus convenable de nommer ce composé glycol butyroacétique ou butyroacétate d'oxyde d'éthylène. A. W.

Digitized by Google

Chlorobutyrine du glycol. On prépare ce composé comme son homologue, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers un mélange de quantités équivalentes d'acide butyrique et de glycol, maintenu à la température de 100°. Quand la réaction est terminée, le produit est lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et distillé. La chlorobutyrine passe entre 175 et 182°. C'est un liquide incolore possédant une saveur piquante et un peu amère; il bout à 180°; sa densité à 0° est de 1,0854. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Difficilement décomposable par une solution aqueuse de potasse, il se dédouble aisément, par la potasse solide, en chlorure de potassium, butyrate de potasse et oxyde d'éthylène. Sa composition est représentée par la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^8H^7O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2$$

Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + \left\{\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + HCl = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^8H^7O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2 + 4HO.$$

En réagissant sur l'acétate d'argent, la chlorobutyrine du glycol donne du chlorure d'argent et de l'acétobutyrate du glycol, éther double qui vient d'être décrit.

Chlorobenzoïne du glycol. On a obtenu ce composé en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur un mélange de glycol et d'acide benzoïque maintenu à 100°. La réaction étant terminée, l'excès d'acide benzoïque a été enlevé par des lavages à l'eau chaude. Finalement le produit a été dissous dans l'alcool et précipité par l'eau. On l'a desséché dans le vide sur l'acide sulfurique. Une autre portion été distillée; on a recueilli ce qui a passé entre 260 et 270°. La chlorobenzoïne est un liquide doué d'une saveur piquante et un peu amère; elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'hydrate de potasse la décompose comme les composés précédents. Elle renferme :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^{14}H^5O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2$$

Action de l'acide iodhydrique sur le glycol. L'acide iodhydrique est absorbé énergiquement par le glycol avec dégagement de chaleur. Le liquide devient épais et est noirci par l'iode mis en liberté; celui-ci étant enlevé par la potasse, il reste des cristaux blancs qui constituent

Digitized by Google

l'iodure d'éthylène. La réaction suivante donne naissance à ce corps :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2HI = C^4H^4I^2 + 4HO.$$

Si on fait passer le gaz iodhydrique à travers le glycol, et qu'on empêche le liquide de s'échauffer en plongeant dans l'eau froide le vase qui le renferme, on obtient un produit liquide coloré en brun, qui renferme, selon toute probabilité, l'iodhydrine du glycol correspondant à la chlorhydrine du glycol $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O^2$ découverte par M. Wurtz.

Il a été impossible de préparer l'iodhydrine du glycol à l'état de pureté, ce composé étant soluble dans l'eau et se décomposant par la distillation. Ce qui prouve d'ailleurs que le produit obtenu renfermait réellement le composé en question, c'est qu'il se décomposait facilement par la potasse en formant de l'oxyde d'éthylène et de l'iodure de potassium.

Iodacétine du glycol. Ce composé se forme par l'action du gaz iodhydrique sur un mélange d'acide acétique cristallisable et de glycol. Le produit de la réaction étant précipité par l'eau, il se sépare un liquide dense oléagineux qu'on lave avec une solution très-étendue de potasse et qu'on dessèche dans le vide. Ce corps est l'iodacétine du glycol.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^3O^2\\I\end{matrix}\right\}O^2$$

Il est doué d'une odeur douceâtre et piquante à la fois. Fortement refroidi, il cristallise en tables. Il est insoluble dans l'eau, au fond de laquelle il tombe, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. L'hydrate de potasse le décompose en iodure de potassium, en acétate de potasse et en oxyde d'éthylène. On peut obtenir ce composé très-facilement en soumettant le glycol monoacétique à l'action du gaz iodhydrique.

Action de l'acide acétique anhydre sur le glycol. En chauffant un mélange des deux corps à 170° dans un tube scellé, il se forme du glycol monoacétique, qui passe entre 180 et 186°.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Ac. acétique anhydre.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Glycol monoacétique.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Ac. acétique.}}$$

Digitized by Google

Éther intermédiaire du glycol, par **M. A. V. LOURENÇO** (1).

Le bromure d'éthylène et le glycol chauffés à 120° pendant quatre jours, dans un matras scellé à la lampe, réagissent l'un sur l'autre, et il se forme de l'eau, du glycol bromhydrique et un liquide oléagineux comme la glycérine, sucré, bouillant vers 255°, et soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

L'analyse de ce composé conduit à la formule :

$$\cancel{C}^4H^{10}\cancel{O}^3 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^3 \ (2)$$

confirmée par la densité de la vapeur.

On peut considérer le corps nouveau comme un éther intermédiaire du glycol et représenter sa formation par l'équation suivante :

$$3\left\{\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2 + \cancel{C}^2H^4Br^2 = 2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}\\ Br\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C^2H^4\\ C^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}O^3 + H^2O\right.$$

Cet éther présente avec le glycol des rapports analogues à ceux qui lient l'acide sulfurique de Nordhausen à l'acide sulfurique monohydraté ; on a en effet :

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2 \qquad \left.\begin{matrix}\cancel{S}^2\cancel{O}^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$$

Glycol — Acide sulfurique monohydraté.

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^3 \qquad \left.\begin{matrix}\cancel{S}^2\cancel{O}^2\\ \cancel{S}^2\cancel{O}^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^3$$

Éther intermédiaire. — Acide sulfurique de Nordhausen.

Ces exemples font voir qu'il existe dans les composés diatomiques, alcools ou acides, une série intermédiaire formée par la condensation de deux molécules dans une seule, avec élimination d'un équivalent d'eau ; on a en effet :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2\\ \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^3 + H^2\cancel{O}$$

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 629. Octobre 1859.

(2) $\cancel{C} = 12$, $H = 1$, $\cancel{O} = 16$.

Digitized by Google

Recherches sur les ammoniaques diatomiques, par M. A. W. HOFMANN (1).

Dans ce travail M. Hofmann établit que les bases qu'on obtient par l'action de l'ammoniaque sur le dibromure d'éthylène, et dont nous devons la connaissance à M. Cloëz, sont diatomiques; selon lui, dans cette réaction, la molécule d'éthylène reste intacte et se fixe sur deux molécules d'ammoniaque dont elle peut remplacer ou 2, ou 4, ou 6 équivalents d'hydrogène; il en résulte trois diamines appartenant à la même famille, une diamine primaire, une diamine secondaire et une diamine tertiaire.

Voici leurs formules :

$$\text{Ethylène-diamine } C^4H^8Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2$$

$$\text{Diéthylène-diamine } C^8H^{10}Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2$$

$$\text{Triéthylène-diamine } C^{12}H^{12}Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)''\end{matrix}\right\} Az^2$$

Ce sont, d'une part, l'étude des propriétés physiques de ces bases, et, de l'autre, l'impossibilité de représenter la formation de la première et de la dernière par des équations simples qui conduisent l'auteur à douter de l'exactitude des formules monoatomiques que M. Cloëz avait proposées pour ces corps.

La première base, nommée forménamide par M. Cloëz, ne se forme pas par une réaction secondaire engendrée par la chaleur, comme l'avait pensé ce chimiste, mais elle est le produit de l'action directe de l'ammoniaque sur le dibromure d'éthylène, ainsi que le prouve l'expérience. De plus, les résultats de l'analyse s'accordent beaucoup mieux avec la formule diatomique $C^4H^8Az^2$ qu'avec la formule monoatomique C^2H^3Az adoptée par M. Cloëz, soit qu'on analyse la base hydratée, soit qu'on analyse la base anhydre ou les sels formés par cette substance.

La densité de vapeur de la base hydratée est de 1,35. Or ce nombre se confond avec celui qui représente la densité calculée pour la formule diatomique rapportée à 8 volumes. Ce résultat est interprété par l'auteur de la manière suivante :

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 781. Novembre 1859.

Digitized by Google

Sous l'influence de la chaleur, la base hydratée se scinde en base anhydre (4 volumes) et en eau (4 volumes) (1) :

$$C^4H^{10}Az^2O^2 = C^4H^8Az^2 + 2HO.$$

Ainsi, au lieu de prendre sa densité de vapeur, on détermine en réalité la densité d'un mélange de base libre et d'eau.

Cette manière de voir est vérifiée par la densité de vapeur de la base anhydre : l'expérience conduit au chiffre de 2,00, qui se confond absolument avec la densité théorique de la formule diatomique $C^4H^8Az^2$ rapportée à 4 volumes.

La molécule de l'éthylène-diamine, comme celle de toutes les combinaisons organiques bien analysées, correspond donc à 4 volumes de vapeur.

Soumise à l'action de l'acide nitreux, la base se décompose facilement en dégageant de l'azote; il se forme comme produit intermédiaire un corps cristallisable, et la base finit par se transformer en acide oxalique; en même temps la réaction donne naissance à un liquide

(1) Je considère ce fait et l'interprétation judicieuse que M. Hofmann en donne comme un des plus beaux résultats de ce travail. On sait que les densités de vapeur de certaines combinaisons offrent des anomalies qui ont souvent attiré l'attention des chimistes. Pour ne parler ici que des faits analogues à celui qui a été observé par M Hofmann, je rappellerai que les densités de vapeur de l'acide sulfurique hydraté, du sel ammoniac, de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, du perchlorure de phospore, etc., correspondent à 8 volumes (notation ancienne), au lieu de répondre à 4 volumes, comme font les densités de vapeur de l'immense majorité des composés inorganiques et organiques. Plusieurs savants, parmi lesquels M. Hofmann cite MM. Hermann Kopp et Kekulé, ont tenté de donner de ces faits l'explication suivante : Les composés dont il s'agit se dédoublent par l'action de la chaleur en 2 composés plus simples, dont chacun forme 4 volumes de vapeur. Si, par exemple, la densité de vapeur de l'acide sulfurique correspond à 8 volumes, c'est qu'à une haute température l'acide hydraté se dédouble en acide anhydre (4 volumes) et en eau (4 volumes), prêts à se combiner de nouveau lorsque la température s'abaisse. Cette explication n'a point été adoptée par tous les chimistes, dont quelques-uns ont paru reculer devant l'idée d'admettre à l'état de simple mélange la vapeur d'acide sulfurique anhydre et la vapeur d'eau. Les scrupules de ces savants ne nous paraissent point fondés. Sait-on quelle affinité l'acide sulfurique anhydre peut posséder pour l'eau à 325° ? et n'est-il pas possible qu'une température aussi élevée modifie singulièrement cette affinité? D'ailleurs le sulfate méthylique, évidemment analogue dans sa constitution à l'acide sulfurique lui-même, possède bien cette densité de vapeur, correspondant à 4 volumes (Dumas et Peligot), que posséderait l'acide sulfurique hydraté si sa molécule ne se scindait pas à une température élevée. Il en est de l'acide sulfurique hydraté comme de l'hydrate de l'éthylène-diamine, et les faits observés par M. Hofmann me paraissent appuyer d'une preuve expérimentale l'explication que MM. H. Kopp et Kekulé ont donnée de certaines densités de vapeur anomales. Ces densités de vapeur font exception à la loi commune, parce que les corps pour lesquels elles ont été observées éprouvent une *dissociation* dans leurs éléments. C'est à ce genre de phénomènes que je propose d'appliquer ce mot de dissociation introduit dans la science par M. H. Deville, et qui exprimerait l'idée, non pas d'une décomposition réelle et définitive, mais d'une dislocation passagère, sous l'influence de la chaleur, d'éléments prêts à s'unir de nouveau et intégralement, lorsque la température vient à s'abaisser. A. W.

Digitized by Google

très-volatil et très-inflammable, qui est l'oxyde d'éthylène découvert par M. Wurtz :

$$C^4H^8Az^2 + 2AzO^3 = 2Az + C^4H^4O^2 + 4HO.$$

La seconde base n'est pas davantage une monamine, c'est une diamine renfermant 2 molécules d'éthylène; car on obtient pour densité de la vapeur de ce corps le chiffre 2,7, la densité calculée est de 2,9 pour 4 volumes de vapeur.

Si les bases éthyléniques dont il vient d'être question sont les produits d'une substitution successive de la molécule d'éthylène à l'hydrogène de deux équivalents d'ammoniaque, la première doit donner naissance à trois bases éthylées, et la seconde n'en pourra produire que deux.

C'est ce que l'expérience confirme. Les produits obtenus par l'action de l'iodure d'éthyle sur ces bases sont parfaitement définis, leur composition a été établie par l'analyse des iodures et des chloroplatinates. L'éthylène-diamine, soumise à l'action alternée de l'iodure d'éthyle et de l'oxyde d'argent, donne deux bases éthylées volatiles et une troisième base non volatile. A l'état de sels, ces bases se représentent par les formules suivantes :

Sel d'éthylène-diamine	$[(C^4H^4)''\ H^6Az^2]''\ I^2$
Sel d'éthylène-diamine diéthylique	$[(C^4H^4)''(C^4H^5)^2\ H^4Az^2]''\ I^2$
Sel d'éthylène-diamine tétréthylique	$[(C^4H^4)''(C^4H^5)^4\ H^2Az^2)''\ I^2$
Sel d'éthylène-diamine hexéthylique	$[(C^4H^4)''(C^4H^5)^6\ Az^2]''\ I^2$

La dernière base, séparée par l'oxyde d'argent, n'absorbe plus d'éthyle.

La diéthylène-diamine produit seulement une base volatile qui se transforme aussitôt en une base non volatile. Voici les formules qui expriment la composition de ces bases :

Sel de diéthylène-diamine	$[(C^4H^4)^{2''}\ H^4Az^2]''\ I^2$
Sel de diéthylène-diamine diéthylique	$[(C^4H^4)^{2''}(C^4H^5)^2\ H^2Az^2]''\ I^2$
Sel de diéthylène-diamine tétréthylique	$[(C^4H^4)^{2''}(C^4H^5)^4\ Az^2]''\ I^2$

La dernière base n'absorbe plus d'éthyle.

Comme l'iodure de méthyle possède une tendance remarquable à produire de suite le dernier produit de substitution, on peut très-facilement préparer, sans être embarrassé des bases volatiles intermédiaires, les iodhydrates d'éthylène-diamine hexaméthylique et de diéthylène-diamine tétraméthylique. Il suffit, pour obtenir ces iodhydrates, de faire réagir l'iodure de méthyle sur les bases éthyléniques.

Les bases que M. Hofmann vient de faire connaître sont les ammoniaques du glycol. Il fait remarquer que les alcools diatomiques imi-

Digitized by Google

tent, dans leur action sur l'ammoniaque, la manière d'être des alcools monoatomiques; car de même que l'alcool ordinaire produit trois ammoniaques éthyliques dont les molécules occupent 4 volumes de vapeur, l'alcool diatomique d'éthylène, le glycol, donne naissance à trois bases diatomiques correspondant à 2 molécules d'ammoniaque, et représentées aussi par 4 volumes de vapeur.

Ammoniaq. de l'alcool, bases éthyliques.		Ammoniaques du glycol, bases éthyléniques.	
Ethylamine	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	Ethylène-diamine	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$
Diéthylamine	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$	Diéthylène-diamine	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$
Triéthylamine	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Az$	Triéthylène-diamine	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^4)''\\(C^4H^4)''\end{matrix}\right\}Az^2$

Les deux premiers termes de cette série sont les bases que M. Cloëz a découvertes; pour la compléter, il ne reste plus à décrire que la troisième base volatile et l'oxyde de tétréthylène-diammonium.

Combinaisons de la mannite avec la chaux, la baryte et la strontiane, par **M. J. UBALDINI** (1).

Le procédé de préparation de ces substances est le même pour toutes; on dissout la base hydratée dans de l'eau tenant de la mannite en dissolution, et on précipite le composé par trois ou quatre volumes d'alcool à 36°.

Avec la chaux on obtient des flocons blancs très-denses qui, desséchés sur l'acide sulfurique et sur la chaux, ont pour composition :

$$CaO,C^6H^7O^6 + 2HO$$

et qui, chauffés entre 100 et 200°, se changent en un composé dont la formule est :

$$CaO,C^6H^7O^6.$$

L'auteur le nomme monomannitate de chaux.

Le mannitate hydraté se dissout aisément dans son volume d'eau ; la solution limpide se coagule par la chaleur. L'acide carbonique la décompose rapidement.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LVII, p. 213. Octobre 1859.

Digitized by Google

La combinaison barytique est une espèce de sirop incolore très-dense, dont la composition est :

$$2BaO,C^6H^7O^6 + 5HO$$

et qui séché à 160° devient anhydre.

Le composé strontique est visqueux; sa composition paraît être :

$$SrO,2C^6H^7O^6 + 8HO$$

On peut l'obtenir anhydre en le chauffant à 160°.

Outre ces composés on obtient, par l'évaporation lente de la solution aqueuse de chaux dans la mannite, une masse blanche ayant l'aspect cristallin, qui est un bimannitate de chaux :

$$CaO,2(C^6H^7O^6).$$

Cette même solution, portée graduellement à 100°, donne un précipité dont la composition est voisine de celle du mannitate de chaux tribasique :

$$3CaO,C^6H^7O^6.$$

Sur la fermentation du sucre de lait, par **M. R. LUBOLDT** (1).

L'auteur tire de ses expériences les conclusions suivantes : Le sucre de lait fermente très-lentement et se retrouve dans le liquide jusqu'à la fin de la fermentation.

La fermentation du sucre de lait à la température 15 à 25° donne toujours lieu à la formation d'une certaine quantité d'alcool. La saturation de l'acide, à mesure qu'il se forme, diminue la production de l'alcool sans l'empêcher.

Il n'y a pas de rapport constant entre l'acide lactique et l'alcool produits. Plus la solution de sucre de lait est étendue, plus la fermentation est facile et la production d'alcool dominante. Il est d'ailleurs difficile de déterminer la quantité d'alcool produite, ce corps se trouvant dans des conditions très-favorables à sa transformation en acide acétique.

Les portions de la caséine qui restent dans le petit-lait donnent lieu à la formation du ferment; celui-ci a bientôt terminé sa végétation et cesse alors d'agir.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 282. 1859. N° 13.

Digitized by Google

L'amidon est-il soluble dans l'eau? par **M. W. WICKE** (1).

D'après M. Wicke, les résultats obtenus par M. Jessen (2) seraient dus à de l'amidon en suspension et non à de l'amidon dissous. Ayant broyé de la fécule avec du sable et filtré la liqueur jusqu'à huit fois, l'auteur a obtenu une solution encore opaline, mais donnant, avec l'iode, une réaction de moins en moins forte et déjà trop faible pour permettre de croire à une dissolution de l'amidon.

CHIMIE ANIMALE

Recherches sur les produits de l'oxydation des substances albuminoïdes par l'hypermanganate de potasse, par **M. A. BÉCHAMP** (3).

M. Béchamp avait annoncé que par l'oxydation des substances albuminoïdes sous une influence alcaline, il se produisait un acide d'abord, de l'urée à un certain moment, et qu'à la fin toute l'ammoniaque de ces substances se retrouvait à l'état de sulfate d'ammoniaque.

Depuis cette publication plusieurs expérimentateurs ont mis en doute le fait de la présence de l'urée dans ces produits d'oxydation. M. Staedeler (4) en particulier a montré que ces produits renferment de l'acide benzoïque et a accusé M. Béchamp d'avoir confondu le benzoate de potasse avec de l'urée. Il est regrettable que l'auteur ait laissé passer cette occasion sans s'expliquer à ce sujet. Il se contente de dire qu'ayant cherché à préciser davantage la nature des produits qui prennent naissance simultanément ou successivement, il a pu isoler une matière insoluble dans l'eau, notablement différente de l'albumine, et au moins deux produits acides formant des sels de baryte solubles et des sels de plomb insolubles. Malheureusement ces composés sont incristallisables, et leurs caractères n'ont pas encore été établis d'une manière assez précise pour qu'on se puisse se faire une idée de leur nature.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 359. 1859. N° 10.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 432.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LVII, p. 291. Novembre 1859.

(4) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXII, p. 267.

Digitized by Google

Recherches sur les substances albuminoïdes, par **M. A. FROEHDE** (1).

Produits d'oxydation de la légumine. — La légumine extraite de la farine de lentilles ayant été soumise à l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, on a obtenu à la distillation un liquide acide ayant l'odeur de l'acide cyanhydrique, et ne donnant pas avec les sels d'argent la réaction caractéristique des aldéhydes. Ce liquide renferme une trace d'acide formique. En le distillant de nouveau, on en sépare une portion douée d'une odeur aromatique et éthérée, et une autre portion présentant une forte réaction acide.

Cette dernière, traitée d'une manière convenable, a fourni les acides benzoïque, valérianique, butyrique, acétique, propionique, caproïque et peut-être caprylique.

Aldéhyde propionique de M. Guckelberger. — L'auteur suppose que ce corps, qui s'écarte dans ses propriétés des autres aldéhydes, est peut-être de l'acétal, supposition inadmissible, car elle est infirmée par les documents mêmes que cite M. Froehde. Le produit de M. Guckelberger avait pour point d'ébullition 55 à 60° et possédait une densité de vapeur de 2,01. L'acétal bout à 104° et sa densité de vapeur = 4,24.

Sur la prétendue réaction acide des muscles, par **M. DU BOIS-REYMOND** (2).

On a toujours admis que l'acide lactique dont on constate la présence dans la chair musculaire existe aussi dans les muscles de l'animal vivant. Il n'en est point ainsi : dans la plupart des cas, il est impossible de découvrir de l'acide lactique dans les muscles vivants, et la plus grande partie de l'acide libre que renferme la chair ne s'y forme qu'au moment où la putréfaction commence ; ce n'est que dans le cas où un violent exercice a précédé la mort que le muscle encore contractile possède une réaction acide.

L'auteur s'est assuré par des expériences multipliées que la réaction légèrement alcaline que présentent les muscles frais fait place bientôt à une réaction acide. Il admet que la formation de l'acide a son siége dans l'intérieur des faisceaux de fibres. Un moment arrive où cet acide

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXVII, p. 290. 1859. N° 13.

(2) *Monatsbericht der Koenigl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, Mars 1859, p. 288.

Digitized by Google

déborde et sursature les liquides alcalins, baignant les gaînes fibreuses contenues dans les vaisseaux. C'est une sorte de fermentation acide qui précède les phases ultérieures de la putréfaction.

Une expérience décisive enlève d'ailleurs tous les doutes que pourrait inspirer le fait de la non-existence de l'acide libre dans l'intérieur des faisceaux musculaires. Cette expérience consiste à chasser entièrement le sang des muscles d'une grenouille par une solution étendue de sucre de canne. Lorsqu'on exprime des muscles ainsi gorgés d'eau sucrée on obtient un liquide neutre. A la suite d'efforts très-violents, les muscles deviennent acides bien qu'ils conservent encore leur vitalité. On peut s'en convaincre en tétanisant fortement les muscles d'une grenouille à l'aide de décharges électriques. La section transversale d'un tel muscle se montre souvent franchement acide.

Lorsqu'on tétanise les muscles d'un lapin en l'empoisonnant par la strychnine, ces muscles, encore excitables, montrent une réaction franchement acide. Si l'on empêche les contractions de se produire à une des extrémités en coupant les nerfs sciatiques correspondants, les muscles de cette extrémité sont au contraire neutres comme à l'état normal.

Sur la prétendue réaction des muscles, par **M. J. DE LIEBIG** (1).

M. Liebig fait remarquer dans cette note que bientôt après la publication de son mémoire sur la chair musculaire (1847), divers savants, entre autres MM. Bence Jones et Bischoff, lui ont fait observer que la viande fraîche n'offre aucune réaction tranchée au papier de tournesol. Ce fait a été consigné dans la 3e édition des *Lettres sur la Chimie*, p. 551 (Heidelberg, 1851).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 357. Nouv. sér., T. XXXV.] Septembre 1859.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur la constitution des silicates et des sels en général, par M. ODLING (1).

Les expériences d'après lesquelles le colonel P. Yorke (2) attribue à la silice des poids atomiques différents, suivant son mode d'action sur différents carbonates alcalins paraissent, au premier abord, entièrement anomales, mais M. Odling les considère comme parfaitement rationnelles, et pense qu'elles peuvent servir à éclairer la nature des silicates et à montrer les rapports simples qui rapprochent ces sels des phosphates et des sels polybasiques en général.

Nous connaissons divers composés binaires d'hydrogène et certains acides et sels à 4 atomes d'oxygène, qui dérivent indirectement de ces composés hydrogénés. Que ces composés renferment 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène, ils engendrent toujours des acides à 4 atomes d'oxygène. C'est ainsi que l'on peut envisager les 2 séries suivantes (3) :

Acide chlorhydrique	HCl	Acide perchlorique	$HClO^4$
— sulfhydrique	H^2S	— sulfurique	H^2SO^4
Phosphamine	H^3P	— phosphorique	H^3PO^4

Nous savons que si des éléments de l'acide phosphorique nous soustrayons ceux d'un atome d'eau, H^2O, nous obtenons un nouvel acide, l'acide métaphosphorique, qui correspond à une classe distincte de sels, les métaphosphates; tandis que, comme termes intermédiaires entre les phosphates ordinaires ou les orthophosphates et les métaphosphates, nous connaissons divers genres de composés, parmi lesquels les mieux définis, les pyrophosphates, résultent de l'union de 1 atome d'orthophosphate avec 1 atome de métaphosphate.

$$M^3PO^4 + MPO^3 = M^4P^2O^7 \text{ (4).}$$

Lorsque l'on fond de l'acide phosphorique anhydre avec un sel d'un

(1) *Philosophical Magazine*, T. XVIII, p. 368. Novembre 1859. N° 121. Le véritable titre du mémoire est : *On ortho and meta-silicates.*

(2) *Phil. Transactions*, 1857, p. 583.

(3) O = 16, S = 32, C = 12, Si = 28.

(4) On peut envisager les pyrophosphates comme appartenant au type pentatomique $H^{10}O^5$ comme le montre la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ (PO)''' \\ H^4\end{matrix}\right\}O^5, \text{ dérivant du type } \left.\begin{matrix}H^3 \\ H^3 \\ H^4\end{matrix}\right\}O^5.$$

A. W.

Digitized by Google

anhydride volatil, on obtient un orthophosphate, un métaphosphate ou un pyrophosphate, suivant la facilité avec laquelle l'anhydride peut abandonner la base à laquelle il est combiné. C'est ainsi qu'en chauffant l'acide phosphorique anhydre avec du sulfate de magnésie on obtient un orthophosphate de cette base M^3PO^4 (1), tandis qu'en traitant de la même façon du sulfate de potasse, on obtient seulement un métaphosphate de potasse KPO^3, parce que l'acide sulfurique est plus énergiquement retenu par la potasse que par la magnésie.

L'acide silicique parait être précisément dans le même cas.

La composition de l'hydrogène silicié n'étant pas bien connue, M. Olding prend pour point de départ le chlorure de silicium, qui, d'après sa densité de vapeur, doit présenter la formule Cl^4Si. D'après le tableau qui précède, à ce dérivé chloré d'un tétrahydrure de silicium doivent correspondre des orthosilicates tétrabasiques ou à 4 atomes d'oxygène, constituant le quatrième terme de la série suivante :

Perchlorates	$MClO^4$
Sulfates	M^2SO^4
Phosphates	M^3PO^4
Silicates	M^4SiO^4

Les orthosilicates sont les plus basiques de leur espèce, comme les orthophosphates le sont de leur côté, et de même que ces derniers, en perdant 1 atome de base, deviennent des métaphosphates, les orthosilicates doivent former des silicates bibasiques; de même encore aux pyrophosphates à 7 atomes d'oxygène doivent correspondre des silicates intermédiaires à 7 atomes d'oxygène. — Comme l'anhydride phosphorique, l'anhydride silicique chauffé avec des sels à anhydride volatil pourra former un orthosilicate, un métasilicate ou un silicate intermédiaire; c'est en effet ce qu'a vérifié le colonel Yorke, car il a pu obtenir avec la silice et le carbonate de lithine un orthosilicate Li^4SiO^4, avec le carbonate de potasse un métasilicate K^2SiO^3, et avec le carbonate de soude un silicate intermédiaire $Na^6Si^2O^7$ (ou $Na^4SiO^4.Na^2SiO^3$). D'après cela, tous les silicates non alumineux qui ne renferment pas un excès de silice peuvent être rangés en trois classes :

M^4SiO^4	orthosilicate	$= 2M^2O, SiO^2$
M^2SiO^3	métasilicate	$= M^2O, SiO^2$
$M^6Si^2O^7$	$\frac{5}{2}$ silicate	$= 3M^2O,2SiO^2$

A l'appui de cette opinion, M. Odling a dressé une liste des principaux silicates naturels ou artificiels rentrant dans ces trois classes; nous en inscrivons ici les membres principaux.

Digitized by Google

1re *classe*. — ORTHOSILICATES.

Type M^4SiO^4 correspondant aux orthophosphates M^3PO^4

Et^4SiO^4	éther silicique (2 vol.)	zr^4SiO^4	zircon
Li^4SiO^4	orthosilicate de lithine	Mn^4SiO^4	orthosilicate de manganèse
Na^4SiO^4	— de soude	Fe^4SiO^4	fayalite
Ca^4SiO^4	— de chaux	fe^4SiO^4	terre jaune
Mg^4SiO^4	olivine	$Cu^2H^2SiO^4$	dioptase
$Ca^2Mg^2SiO^4$	batrachite	$al^2Ca^2SiO^4$	grenat, idocrase
Ce^4SiO^4	cérite	al^3CaSiO^4	wernerite, etc., etc.

2e *classe*. — MÉTASILICATES.

Type M^2SiO^3 correspondant aux métaphosphates MPO^3

K^2SiO^3	métasilic. de potasse	$(CaMgFe)^2SiO^3$	diallage
$Na^2SiO.H^2O$	— de soude	Fe^2SiO^3	laitiers
Ca^2SiO^3	wollastonite	$MnFeSiO^3$	pyrosmalite
Mg^2SiO^3	pierosmine	$al^2SiO^3.H^2O$	argile (Brongniart)
$CaMgSiO^3$	augite	fe^2SiO^3	pontronite
		$Cu^2SiO^3.H^2O$	chrysocolle, etc., etc.

3e *classe*. — SILICATES INTERMÉDIAIRES.

Type $M^6Si^2O^7$ correspondant aux pyrophosphates.

$Na^6Si^2O^7$	silicate de soude	$Fe^6Si^2O^7$	laitiers (Soefstrom)
$Mg^6Si^2O^7$	ophite, serpentine noble	$fe^6Si^2O^7.H^2O$	hisingerite
$al^6Si^2O^7$	argile (Forchhammer)	$Fe^2al^4Si^2O^7.H^2O$	torrelite
$(alMgFe)^6Si^2O^7$	cordiérite (Laurent)		etc., etc.
$Ca^4al^2Si^2O^7$	sarcolite		

Les relations qui existent entre les nitrates et les phosphates d'une part, les carbonates et les silicates d'une autre, sont très-intéressantes. Les nitrates et carbonates ordinaires correspondent aux métaphosphates et métasilicates, mais dans la série des carbonates et des nitrates on peut aussi rencontrer des corps correspondant aux orthophosphates et aux orthosilicates.

L'analogie de composition entre les nitrates et les métaphosphates est évidente, celle de leurs propriétés est sans doute faible; cependant, en les comparant les uns aux autres, on est conduit à se demander si les nitrates MNO^3 n'ont pas une certaine tendance à absorber un atome de base, et à devenir alors ce que M. Odling appelle les orthonitrates M^3NO^4. On connaît une grande variété de nitrates basiques, et parmi eux, en effet, il en est plusieurs qui correspondent à la formule générale $(M^2O,MNO^3) = M^3NO^4$. Ceux-ci possèdent des propriétés spéciales et se distinguent des sels basiques ordinaires par leur mode de formation, leur caractère cristallin et leur solubilité dans l'eau. C'est ainsi que l'on a les sels suivants :

$Bi'''NO^4.H^2O$ (Becker), demi-cristallin, soyeux, soluble.	Hg^3NO^4 (Kane) insoluble.
Pb^2HNO^4 (Pelouze), sel soluble, cristallin.	$(Hg^2)^2HNO^4$ (Kane) sel jaune cristallin.
Pb^3NO^4 (Berzelius), légèrement soluble	$(Hg^2)^2HNO^4$ (Gerhardt), prismes rhomboïdaux, incolores, solubles.

De même qu'il existe des phosphates tétrabasiques intermédiaires

Digitized by Google

ou pyrophosphates à 7 atomes d'oxygène, il doit exister des nitrates tétrabasiques intermédiaires à 7 atomes d'oxygène. On en a un exemple dans l'éthylnitrate de mercure $Hg^3EtN^2O^7$ et dans les deux sels mercureux et mercurique cristallisés représentés par la formule $(Hg^2)^3HN^2O^7$ (Gerhardt) et $Hg^4N^2O^7,2H^2O$ (Mitscherlich).

Les carbonates les plus basiques dont on admette en général l'existence sont les carbonates M^2CO^3, sels bibasiques analogues aux sulfites M^2SO^3, comme les nitrates MNO^3 sont analogues aux chlorates $MClO^3$. Mais de même que par l'addition d'un atome de base M^2O on obtient des orthonitrates, on peut obtenir des orthocarbonates M^4CO^4 analogues aux orthosilicates. On connaît en effet un grand nombre de composés de ce genre; par exemple :

Ca^4CO^4	Dicarbonate de calcium.	Chaux à demi-cuite.
Ca^4CO^4,H^2O	»	hydraté. Chaux délitée.
$Zn^4CO^4,2H^2O$	»	de zinc hydraté.
Pb^4CO^4,H^2O	»	de plomb hydraté.
Cu^4CO^4	»	de cuivre. Mysorine.
Cu^4CO^4,H^2O	»	malachite.

On connaît en outre un certain nombre de carbonates à 7 atomes d'oxygène, et intermédiaires pour leur composition entre les carbonates et les ortho ou dicarbonates, comme les pyrophosphates sont intermédiaires entre les métaphosphates et les orthophosphates. C'est ainsi que M. Fritzsche a décrit un carbonate de magnésie de la formule $Mg^6C^2O^7,3H^2O$. D'après MM. Mulder et Hochstetter, le plomb carbonaté a pour formule $Pb^6C^2O^7,H^2O$; le bleu de montagne $Cu^6O^2C^7,H^2O$, et le carbonate de bismuth $Bi'''^2C^2O^7,H^2O$. Ces trois composés peuvent aussi rentrer dans les formules Pb^3HCO^4, Cu^2HCO^4, $Bi'''HCO^4$, représentant des orthocarbonates.

Le tableau suivant montre les rapports des méta et des orthosels dont il vient d'être parlé.

MONOBASIQUES HF. HCl	BIBASIQUES H^2O. H^2S	TRIBASIQUES H^3N. H^3P	TÉTRABASIQUES H^4C. H^4Si (?)
$HClO^3$ Chlorate. HNO^3 Nitrate. MPO^3 Métaphosphate.	M^2SO^3 Sulfite. M^2CO^3 Carbonate. M^2SiO^3 Métasilicate	M^3PO^3 Phosphite.	
$MClO^4$ Perchlorate	M^2SO^4 Sulfate.	M^3NO^4 Orthonitrate M^3PO^4 Phosphate.	M^4CO^4 Orthocarbonate. M^4SiO^4 Silicate.

Digitized by Google

Il résulte de là qu'il existe une certaine relation entre les groupes tribasiques et monobasiques, et une relation semblable entre les groupes tétrabasiques et bibasiques. Dans les phosphates et les silicates, la tendance dominante est de former des orthosels à 4 atomes d'oxygène; dans les nitrates et les carbonates, cette tendance dominante est de former des métasels à 3 atomes d'oxygène, mais chaque classe manifeste les deux tendances. Les métaphosphates et les métasilicates se rapprochent des sels anhydres, tandis que les orthonitrates et les orthocarbonates ressemblent à des sels perbasiques. C'est un fait remarquable que les métaphosphates et les nitrates, les métasilicates et les carbonates diffèrent des sels trioxydes, tels que les chlorates, sulfites et phosphites, par une inoxydabilité absolue.

CHIMIE MINÉRALE

Déterminations numériques relatives à l'oxygène et à l'hydrogène actifs, par **M. OSANN** (1).

M. Osann détermine la quantité de gaz actif qui se trouve dans un certain volume d'hydrogène ou d'oxygène obtenu par l'électrolyse d'un mélange d'eau et d'acide sulfurique de Nordhausen distillé.

L'hydrogène électrolytique abandonné pendant 18 heures en présence d'une solution de sulfate d'argent a perdu en moyenne 1,34 % de son volume. Ce résultat s'accorde sensiblement avec celui obtenu par l'auteur dans un précédent travail (2).

En ce qui concerne l'oxygène électrolytique, on n'a pas pu employer comme absorbant l'iodure de potassium, qui n'a pas donné de résultats concordants. On a mieux réussi avec une solution d'oxyde de plomb dans la soude caustique; il se forme dans ce cas un corps jaune que l'auteur regarde comme une combinaison d'oxyde de plomb avec de l'oxygène actif, et dont il exprime la composition par la formule

$$Pb^2O,Oz^2.$$

L'absorption a été en moyenne de 1,01 % du volume de l'oxygène électrolytique.

(1) *Sitzungsberichte der Würzburger phys. med. Gesellschaft.*, vom 13 August, 1859. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVIII, p. 93. 1859. Nos 17 et 18.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 444.

Digitized by Google

BOSTON MEDICAL LIBRARY SEP 2 1922

L'auteur admet l'existence des oxydes de plomb suivants : Pb^2O; PbO; Pb^3O^4; Pb^2O,Oz^2; Pb^4O^8 ou Pb^4O^4,Oz^4. Les deux derniers bleuissent la teinture de gaïac, comme fait l'oxygène actif.

En faisant passer de l'air sur du phosphore et ensuite dans une dissolution ammoniacale d'azotate d'argent, l'auteur a obtenu un précipité qu'il regarde comme un sous-oxyde d'argent Ag^3O.

Substitution du soufre à l'oxygène, par **M. L. CARIUS** (1).

Lorsqu'on fait réagir le persulfure de phosphore sur l'alcool, on observe un dégagement d'hydrogène sulfuré et l'on obtient deux nouveaux produits, l'acide diéthylsulfophosphorique et l'éther disulfophosphorique. L'équation suivante exprime cette réaction :

$$\underbrace{5\left[\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\Big]}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{P^2S^5}_{\text{Persulfure de phosphore.}} = (H^2S)^2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^2H\end{matrix}\right\}O^3}_{\text{Acide diéthylsulfophosphorique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}}_{\text{Éther disulfophosphorique.}} \quad (2).$$

L'acide diéthylsulfophosphorique constitue un liquide visqueux possédant une saveur acide et un peu amère; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'elles sont étendues, ces solutions peuvent être portées à l'ébullition sans que l'acide se décompose; mais par la distillation sèche celui-ci se détruit et donne du mercaptan. L'acide diéthylsulfophosphorique forme des sels très-stables, dont la plupart se dissolvent dans l'eau, dans l'alcool et même dans l'éther. Le sel d'argent, presque insoluble dans l'eau, est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'éther disulfophosphorique (disulfophosphate triéthylique)

$$\left.\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}$$

constitue un liquide oléagineux d'une odeur à la fois aromatique et alliacée. Il peut être distillé sans altération avec les vapeurs d'eau. Traité par une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium ou d'ammonium, il donne les sels d'un nouvel acide, l'acide diéthyldisulfophosphorique $\left.\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^2H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}$ qui se forme en vertu de la réaction suivante :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 190. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1859.

(2) $H=1$, $C=12$, $O=16$, $S=32$.

Digitized by Google

$$\underbrace{\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\Big\}O^2\Big\}S}_{\text{Éther disulfophosphorique.}} + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}S + \underbrace{\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^2K\end{matrix}\Big\}O^2\Big\}S}_{\text{Diéthyldisulfophosphate de potassium.}} + \underbrace{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}S}_{\text{Mercaptan.}}$$

Ce nouvel acide ressemble beaucoup, quant à ses propriétés physiques, sa solubilité et celle de ses sels, à l'acide diéthylsulfophosphorique. Il se forme à l'état de liberté par l'action du disulfophosphate triéthylique sur le mercaptan. Les deux corps, chauffés dans un tube fermé, réagissent et donnent du sulfure d'éthyle et de l'acide diéthyldisulfophosphorique sous forme d'une masse transparente et amorphe. En substituant, dans cette réaction, le mercaptan méthylique au mercaptan ordinaire, on obtient, indépendamment de l'acide diéthyldisulfophosphorique, du sulfure double d'éthyle et de méthyle Ces curieuses réactions, dans lesquelles l'analogie des composés oxygénés et des composés sulfurés de l'éthyle se manifeste d'une manière si évidente, sont exprimées par l'équation suivante :

$$\underbrace{\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\Big\}O^2\Big\}S}_{\text{Éther disulfophosphorique.}} + \underbrace{\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\Big\}S}_{\text{Mercaptan méthylique.}} = \underbrace{\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^2H\end{matrix}\Big\}O^2\Big\}S}_{\text{Acide diéthyldisulfophosphorique.}} + \underbrace{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}S}_{\text{Sulfure double d'éthyle et de méthyle.}}$$

Lorsqu'on fait réagir le même éther disulfophosphorique sur l'alcool amylique, on obtient de l'acide diéthylsulfophosphorique et du sulfure double d'amyle et d'éthyle selon l'équation

$$\underbrace{\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\Big\}O^2\Big\}S}_{\text{Éther disulfophosphorique.}} + \underbrace{\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\Big\}O}_{\text{Alcool amylique.}} = \underbrace{\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^2H\end{matrix}\Big\}O^3}_{\text{Acide diéthylsulfophosphorique.}} + \underbrace{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}S}_{\text{Sulfure double d'amyle et d'éthyle.}}$$

Tétrasulfophosphate triéthylique. — Cet éther, qui constitue l'éther phosphorique tribasique dans lequel tout l'oxygène a été remplacé pale soufre, se forme en quantité notable par l'action du persulfure de phosphore sur le mercaptan ou le mercaptide de mercure.

$$\underbrace{\left[\begin{matrix}C^2H^5\\Hg\end{matrix}\Big\}S\right]^5}_{\text{Mercaptide de mercure.}} + \underbrace{P^2S^5}_{\text{Persulfure de phosphore.}} = (SHg^2)^2 + \underbrace{\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^2Hg\end{matrix}\Big\}S^3}_{\text{Diéthyltétrasulfophosphate de mercure.}} + \underbrace{\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\Big\}S^3}_{\text{Éther tétrasulfophosphorique.}}$$

L'éther tétrasulfophosphorique constitue un liquide oléagineux jaune clair, qui ressemble beaucoup à l'éther disulfophosphorique,

Digitized by Google

mais qui se décompose plus facilement que cet éther. Lorsqu'on le traite par une solution alcoolique de sulfhydrate de potasse, il donne du diéthylsulfophosphate de p assium. Le diéthyltétrasulfophosphate de mercure, formé en même t ıps que l'éther tétrasulfophosphorique, constitue de petits prismes b llants qu'il a été impossible de séparer sans décomposition du sulfure de mercure qui prend naissance dans la même réaction (voir l'équation précédente). L'alcool absolu bouillant le dissout en le décomposant. Il se dégage du mercaptan, et par le refroidissement il se sépare des aiguilles d'un blanc d'argent qui ne sont autre chose que le sel de mercure de l'acide diéthyldisulfophosphorique $\left.\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)^2Hg\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}$

Les combinaisons précédemment décrites, auxquelles il faut ajouter l'acide sulfophosphorique $\left.\begin{matrix}(PS)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ de M. Wurtz, et l'acide éthylsulfophosphorique $\left.\begin{matrix}(PS)'''\\(C^2H^5)H^2\end{matrix}\right\}O^3$, découvert par M. Cloëz, appartiennent toutes au type de l'acide phosphorique tribasique $\left.\begin{matrix}(PO)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, dans lequel les atomes d'oxygène peuvent être remplacés successivement par un nombre égal d'atomes de soufre, soit dans le radical, soit en dehors, comme les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des radicaux alcooliques .

Sur quelques séléniures, par M. G. LITTLE (2).

Séléniure de nickel. — On a fait passer des vapeurs de sélénium sur du nickel chauffé au rouge dans un tube de verre. La réaction a eu lieu avec dégagement de lumière, et a fourni un corps blanc d'argent d'un éclat métallique mat, inaltérable à l'air, à la température ordinaire,

(1) On sait que la théorie dualistique admet que les acides hydratés constituent des combinaisons de l'acide anhydre avec de l'eau toute formée. Ainsi l'acide phosphorique trihydraté renferme $PO^5,3HO$ (ancienne notation); c'est du phosphate d'eau tribasique. Il en résulte que l'acide tétrasulfophosphorique de M. Carius doit être envisagé, d'après la théorie dualistique comme une combinaison de pentasulfure de phosphore avec de l'hydrogène sulfuré $PS^5,3HS$, combinaison dans laquelle le pentasulfure de phosphore jouerait le rôle d'acide, l'hydrogène sulfuré *le rôle de base*. Avons-nous besoin de faire remarquer ce qu'une telle conception offre d'étrange, et n'est-il pas urgent, pour échapper à une pareille conséquence, de renoncer à cette ancienne idée que les acides hydratés renferment de l'eau toute formée? D'un autre côté, tous les chimistes seront frappés sans doute de la simplicité avec laquelle ces faits de substitution du soufre à l'oxygène et les réactions intéressantes découvertes par M. Carius s'expliquent d'après la théorie des types moléculaires. A. W.

(2) *Dissertation inaugurale*, Göttingue, 1859. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 211. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1859.

Digitized by Google

lentement attaquable par l'acide azotique; complétement soluble dans l'eau régale. Ce corps est du séléniure de nickel, NiSe. Il est cristallin. L'auteur croit avoir reconnu des tétraèdres, des octaèdres et des cubes.

Sa densité est de 8,462; il est aigre et ne présente pas de propriétés magnétiques.

Fondu avec du borax dans un creuset de Hesse, il donne une masse métallique d'un beau jaune d'or.

Séléniure de cobalt, CoSe. — On l'a obtenu en faisant réagir les vapeurs de sélénium sur le cobalt chauffé au rouge dans une atmosphère d'hydrogène. Densité : 7,647. Il est fusible à une forte chaleur.

Séléniure de fer. — Après avoir fait agir le sélénium en vapeur sur du fil de fer fin, à la température rouge, on a fondu le produit ainsi obtenu avec un excès de sélénium et avec du borax. Il s'est produit une masse gris jaunâtre, d'aspect métallique, fragile, altérable à l'air, d'une densité de 6,38, soluble dans l'acide chlorhydrique. Sa composition répond à la formule Fe^2Se^3.

Séléniure de cadmium, CdSe. — Masse cristalline d'un jaune d'or. Densité = 8,789.

Le *séléniure d'étain*, $SnSe^2$, s'obtient soit en précipitant le bichlorure d'étain par l'hydrogène sélénié, soit en amenant des vapeurs de sélénium sur de l'étain en fusion. Ce dernier procédé fournit une masse blanche d'étain, à cassure conchoïde, facilement fusible, inattaquable par l'acide chlorhydrique, mais facilement décomposée par l'acide azotique. Densité = 5,133.

Séléniure de bismuth, $BiSe^3$. — Masse cristalline d'un blanc d'argent, inattaquable par l'acide chlorhydrique, soluble dans l'eau régale et dans l'acide azotique concentré. Densité = 7,406.

Le *séléniure de cuivre*, CuSe, se prépare soit par voie sèche, soit par précipitation. Obtenu par voie sèche, il se présente comme une masse cristalline d'un noir verdâtre, d'une densité de 6,655.

Le *séléniure de mercure*, HgSe, forme des cristaux réguliers, sublimables, d'une couleur pourpre ou violette. Densité = 8,877.

Séléniure de plomb, PbSe. — Densité = 8,154.

Séléniure d'arsenic. — Masse d'un éclat métallique, facile à réduire en une poudre noire. Densité = 4,752. Ce corps a donné à l'analyse :

Arsenic	57,00
Sélénium	43,03

La formule $AsSe^3$ exigerait :

Arsenic	38,94
Sélénium	61,06

Digitized by Google

De l'action de l'air sur les arsénites alcalins, par **M. J. M'DONNELL** (1).

Quelques opérateurs emploient pour la chlorométrie des dissolutions alcalines d'acide arsénieux. Fresenius a mis en doute la valeur de ce procédé, en se fondant sur ce fait, que l'acide arsénieux en présence des carbonates alcalins ou des alcalis libres s'oxyde et se convertit en acide arsénique par l'action de l'oxygène atmosphérique. D'autres chimistes, M. Mohr entre autres, prétendent qu'il n'en est rien, et ce savant affirme avoir conservé plusieurs mois une solution alcaline d'acide arsénieux, sans que le titre ait subi aucune variation. L'auteur a exécuté quelques expériences dans le but de rechercher laquelle de ces assertions est vraie, et il a reconnu qu'au bout de 15 mois une solution alcaline d'acide arsénieux, fréquemment agitée au contact de l'air, n'avait pas éprouvé d'altération dans son titre. Il a vérifié de même que l'action lumineuse, prolongée pendant deux mois, ne faisait subir au titre aucune variation. Il croit donc que les solutions alcalines d'acide arsénieux peuvent être employées sans crainte pour les essais par les volumes.

Sur un sel renfermant un oxysulfure de molybdène et du sulfure ammonique, par **M. L. BODENSTAB** (2).

Ce sel a été obtenu en traitant par l'hydrogène sulfuré un acide molybdique impur dissous dans l'eau et l'acide chlorhydrique, et additionné d'ammoniaque jusqu'à sursaturation. Il s'est déposé de petits cristaux rouges qui ont été lavés à l'ammoniaque et rapidement séchés d'abord entre du papier, puis sur l'acide sulfurique. La liqueur avait pris en même temps une coloration rouge brun intense.

Le nouveau sel est insoluble dans l'alcool et dans le chlorhydrate d'ammoniaque. L'eau froide en dissout une très-petite quantité; l'eau bouillante le dissout au contraire facilement. Si l'on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que l'odeur du sulfhydrate d'ammoniaque ait entièrement disparu, il se sépare par le refroidissement une poudre jaune insoluble.

La solution aqueuse, additionnée d'alcool, a laissé déposer des cristaux brun noir. L'acide chlorhydrique y a produit un précipité de sulfure de molybdène, sans dégagement d'hydrogène sulfuré. La

(1) *Chemical Gazette*, N° 409, p. 414. Novembre 1859.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVIII, p. 186. 1859. N° 19.

Digitized by Google

liqueur filtrée rougeâtre a donné avec l'ammoniaque un précipité brun insoluble dans un excès du réactif, et avec le phosphate de soude un précipité à peine sensible, accompagné d'une coloration grise. Ces deux dernières réactions indiquent la présence de l'oxyde de molybdène. L'analyse a donné :

Mo	41,09
AzH^4	16,09
S	28,59
O	14,23

ce qui répond à la formule $MoO^2S^2AzH^4$ ou MoO^2S,AzH^4S, en regardant le composé analysé comme une combinaison de sulfhydrate d'ammoniaque avec l'acide sulfomolybdique MO^2S.

L'auteur n'est pas encore parvenu à reproduire ce nouveau sel à volonté.

Sur le chromate d'oxyde de chrome, par **M. VOGEL jeune** (1).

On obtient ce composé sous la forme d'un précipité brun en traitant le bichromate de potasse par l'ammoniaque et en exposant le mélange à l'action de la lumière, qui favorise beaucoup la réaction. L'alcool réduit aussi le bichromate de potasse à la lumière, en donnant le même précipité, difficile à laver. Traité par l'acide chlorhydrique, il donne un dégagement de chlore; calciné, il se transforme en oxyde de chrome. Ne pouvant l'obtenir pur, l'auteur l'a analysé à l'état de mélange avec le bichromate de potasse, et en défalquant ensuite le poids de ce sel, il a trouvé que le chromate d'oxyde de chrome renferme : $Cr^2O^3 + O + 2aq$ ou $2(CrO^2 + aq)$.

Abstraction faite de l'eau, ces rapports sont les mêmes que ceux exprimés par la formule $C^2O^3,CrO^3 = 3(CrO^2)$.

Préparation du nitrate d'argent (2).

M. Seput a proposé le procédé suivant pour la préparation du nitrate d'argent à l'aide de l'argent monnayé. On dissout la monnaie d'argent dans l'acide nitrique; on évapore à siccité; on redissout dans l'eau et on ajoute à la solution une quantité d'ammoniaque suffisante pour précipiter l'oxyde de cuivre, lequel, en présence du nitrate d'argent, demeure à l'état insoluble. Après filtration on évapore de nou-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 482. 1859. Nos 15 et 16.
(2) *Gazette médicale d'Orient*, p. 189. Janvier 1859.

Digitized by Google

veau à siccité et on fond la masse de manière à volatiliser (l'auteur voulait probablement dire décomposer) le nitrate d'ammoniaque formé.

M. G. Della Sudda a fait observer avec beaucoup de raison (1) que ce procédé est peu convenable, puisque la simple fusion du mélange des nitrates suffit pour décomposer le nitrate de cuivre.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Sur la hislopite et la huntérite, deux nouvelles espèces minérales, par **M. S. HAUGTON** (2).

Ces noms désignent deux substances rapportées de l'Inde centrale par MM. Hislop et Hunter.

La *hislopite* présente la forme de la chaux carbonatée et une couleur vert d'herbe. Densité : 2,645. Après solution dans l'acide chlorhydrique, elle laisse un squelette vert dont la composition est :

Silice	54,59
Alumine	4,74
Protoxyde de fer	22,84
Chaux	0,94
Magnésie	4,90
Eau	11,99
	100,00

Ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux trouvés par M. Rogers dans l'analyse d'une glauconite de New-Jersey.

Le minéral lui-même renferme :

Chaux carbonatée	80,79
Magnésie carbonatée	traces
Squelette vert	16,63
Alumine	0,73
	98,15

La *huntérite* est un minéral feldspathique blanc, d'un éclat gris, qui se trouve dans un granit à gros grains de Nagpur. Sa densité est de 2,319. Il est acccompagné de feldspath rose en grandes lames.

(1) *Gazette médicale d'Orient*, p. 64. Juin 1859.
(2) *Philosophical Magazine* (4), T. XVII, n° 111, p. 86. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 87. 1859. N° 10.

Digitized by Google

Son analyse a donné :

Silice	65,93
Alumine	20,97
Chaux	0,30
Magnésie	0,45
Perte au feu	11,61
	99,26

Cette substance est probablement un produit d'altération du feldspath.

CHIMIE ANALYTIQUE

Recherche et dosage du phosphore et de l'acide phosphoreux dans les cas d'empoisonnement, par **M. SCHERER** (1).

On sait que pour découvrir le phosphore dans un cas d'empoisonnement, M. Mitscherlich propose de distiller avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique les matières que l'on suppose renfermer du phosphore, et de condenser les vapeurs dans un tube refroidi. Dans l'obscurité, l'atmosphère de ce tube devient lumineuse.

L'auteur propose, comme perfectionnement de cette méthode, d'opérer la distillation des matières dans une atmosphère d'acide carbonique, condition facile à remplir en ajoutant dans la cornue quelques fragments de carbonate de chaux. Voici comment il conseille d'opérer. On commence par délayer les matières suspectes dans de l'eau distillée, de manière à former une bouillie claire; on introduit cette bouillie dans une fiole; on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique pur, et on s'assure, au moyen d'un papier imbibé de nitroprussiate de soude ou d'acétate de plomb, qu'il ne se dégage pas d'hydrogène sulfuré. Si ces papiers ne changent pas de couleur, on les remplace par du papier imprégné d'azotate d'argent. Pour peu qu'il y ait une trace de phosphore le papier noircit, surtout si l'on chauffe légèrement la fiole. On peut même recueillir assez de phosphure d'argent pour observer les réactions de l'acide phosphorique après traitement du papier par l'eau régale. Cette première expérience peut être considérée comme un esssai préalable. On procède ensuite à la recherche définitive du

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 214. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1859.

Digitized by Google

phosphore, en employant l'appareil de M. Mitscherlich avec la modification indiquée plus haut, et en disposant à la suite du vase où l'on reçoit l'eau condensée un second flacon renfermant une solution d'azotate d'argent, et destiné à retenir les vapeurs de phosphore que le gaz carbonique pourrait entraîner. L'opération terminée, après avoir séparé le phosphore condensé, qui apparaît quelquefois sous la forme de petits globules, on réunit les liquides des deux flacons, et on a ainsi d'un côté le phosphore et de l'autre du phosphure d'argent facile à transformer en acide phosphorique.

Lorsque le phosphore s'est oxydé en présence de l'air, de manière à former de l'acide phosphoreux, on peut chauffer les matières à examiner avec du zinc et de l'acide sulfurique, et faire passer le gaz hydrogène phosphoré, qui se dégage, dans une solution d'azotate d'argent.

Emploi du galvanomètre à iode pour reconnaître la présence de petites quantités d'arsenic et d'iode, par **M. OSANN** (1).

M. Osann avait décrit précédemment un petit appareil dont il s'était servi pour reconnaître, par la décomposition de l'amidon ioduré, l'existence de courants galvaniques faibles. Ce même appareil, dont les électrodes sont formés par deux fils de platine disposés de manière à pouvoir être facilement plongés dans un verre de montre, lui a servi à reconnaître la présence de l'arsenic et de l'iode dans des liqueurs très-étendues. La liqueur renfermant de l'acide arsénieux dissous dans l'acide chlorhydrique, liqueur assez étendue pour ne plus précipiter par l'hydrogène sulfuré, a été soumise à l'action d'un courant électrique. L'électrode négative s'est recouverte d'un dépôt noir d'arsenic métallique. Par inversion du courant, ce dépôt s'est redissous dans une très-petite quantité d'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et cette solution a donné un trouble blanc jaunâtre par l'hydrogène sulfuré.

Un liquide renfermant des quantités d'iodure de potassium telles que les réactions ordinaires de l'iode étaient devenues insensibles, a donné un léger dépôt bleu à l'électrode positive lorsqu'on a soumis ce liquide à l'action de la pile, après l'avoir additionné d'empois d'amidon.

(1) *Journal fur praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 349. 1859. N° 14.

Digitized by Google

Méthode de dosage de la magnésie et des alcalis,
par **M. Th. SCHEERER** (1).

Étant donné un mélange de sels de magnésie, de potasse et de soude, on les transforme en sulfates neutres et on les pèse. On dissout la masse fondue dans une petite quantité d'eau ; on pèse la solution, et on la partage en deux parties à peu près égales et de poids connus. L'une des parties sert à déterminer la magnésie par le phosphate de soude ; dans l'autre, on précipite la potasse par le chlorure de platine, opération qui peut se faire sans que la magnésie nuise à la réaction. La soude est dosée par différence.

Dosage de petites quantités d'acide titanique dans les silicates,
par **M. Th. SCHEERER** (2).

Après l'attaque du silicate, la séparation de la silice et la précipitation par l'ammoniaque de la solution filtrée, une petite portion de l'acide titanique se trouve avec la silice, et la plus grande portion avec le précipité produit par l'ammoniaque.

La silice est traitée, suivant la méthode connue, par l'acide fluorhydrique et par l'acide sulfurique. Le résidu est ajouté au précipité obtenu avec l'ammoniaque et préalablement calciné. La masse réunie est fondue avec du sulfate acide de potasse jusqu'à volatilisation de l'excès d'acide sulfurique, et le produit est dissous dans l'eau. S'il n'y a plus de silice, la solution est limpide. On étend la liqueur et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à saturation; puis on l'introduit dans un matras, en l'étendant encore, si c'est nécessaire, et on y fait passer pendant une demi-heure un courant d'acide carbonique, en la maintenant en ébullition.

L'acide titanique se précipite peu à peu, tandis que l'alumine, le protoxyde de fer, etc., restent complétement dissous.

Composition du gaz qui forme le cône obscur intérieur dans des flammes non éclairantes, par **M. G. LUNGE** (3).

L'auteur, après avoir fixé à un bec de Bunsen un petit tube recourbé

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CXII, p. 177. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CXII, p. 178. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1859.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CXII, p. 205. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1859.

Digitized by Google

e terminant dans l'intérieur du cône obscur de la flamme, a aspiré le gazdans des tubes disposés convenablement, et a procédé à l'analyse du mélange d'air et de gaz de l'éclairage qui forme ce cône.

Il a obtenu pour 100 de gaz:

Acide carbonique	0,00
Oxygène	14,28
Ethylène	1,67
Ditétryle	0,76
Oxyde de carbone	2,73
Hydrogène	11,94
Gaz des marais	12,97
Azote	55,65
	100,00

En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans plusieurs analyses du gaz de l'éclairage de Heidelberg, on reconnaît que par la disposition adoptée pour le bec de Bunsen, le tiers environ de l'oxygène nécessaire à la combustion est amené à l'intérieur de la flamme.

Note sur la liqueur de Fehling, par **M. J. LOEWENTHAL** (1).

On peut remplacer avec avantage, dans la liqueur de Fehling, la soude caustique par le carbonate de soude. La liqueur ainsi préparée est plus stable et aussi sensible que la liqueur de Fehling. Elle ne laisse déposer par l'ébullition aucune trace de protoxyde de cuivre, pas même lorsqu'elle a été préalablement acidulée par une petite quantité d'acide acétique. La liqueur de Fehling, au contraire, lorsqu'elle est préparée depuis longtemps, ne peut pas être soumise à l'ébullition en présence d'un acide organique libre, sans qu'il se précipite du protoxyde de cuivre.

Lorsqu'on veut doser le glucose directement par la quantité de liqueur employée, il est bon d'ajouter au réactif une certaine quantité de soude caustique étendue, ce qui rend la coloration plus intense.

La solution proposée par M. Löwenthal est composée de 48 grammes d'acide tartrique, de 288 grammes de carbonate de soude, de 16 grammes de sulfate de cuivre et d'un litre d'eau.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 336. 1859. N° 14.

Digitized by Google

Procédé pour reconnaître la présence d'une très-petite quantité d'essence de moutarde dans des liqueurs aqueuses ou alcooliques, par **M. PINCUS** (1).

Lorsqu'on traite l'essence de moutarde à l'ébullition par les alcalis caustiques ou les terres alcalines, il se forme du sulfure d'allyle, du sulfure et du carbonate de l'alcali employé, et il se dégage de l'ammoniaque

$$(C^6H^5,C^2AzS) + 3(KO,HO) = C^6H^5S + KS + 2(CO^2,KO) + AzH^3.$$

C'est sur cette réaction qu'est fondé le procédé que M. Pincus applique à la recherche de l'essence de moutarde. La liqueur dans laquelle on veut découvrir cette essence est soumise à l'ébullition pendant quelques minutes avec de la soude ou de la potasse caustique. Si elle renferme de l'essence de moutarde, on observe les réactions suivantes :

1° Une bande de papier de tournesol rouge humide, maintenue à l'embouchure du matras, bleuit;

2° Le nitroprussiate de soude donne, dans la liqueur refroidie et légèrement étendue, une belle couleur pourpre;

3° Le mélange refroidi présentera l'odeur caractéristique de l'essence d'ail.

Si le liquide qui doit être soumis à l'examen n'est pas limpide, il faut le distiller, et, dans ce cas, lorsque le dissolvant est de l'alcool, y ajouter une grande quantité d'eau, et continuer la distillation jusqu'à ce qu'une partie de l'eau ait passé dans le récipient.

Dosage de l'acide hippurique par la méthode des volumes, par **M. R. WREDEN** (2).

Les solutions neutres des hippurates alcalins donnent, comme on sait, avec le perchlorure de fer, un précipité volumineux couleur isabelle et qui est complétement insoluble dans l'eau. Dans l'eau bouillante ce précipité se transforme en une masse brune résineuse. L'alcool bouillant le dissout en grande quantité, et après le refroidissement il se sépare des aigrettes de cristaux rouges, qui constituent des prismes rhomboïdaux obliques. Séché à 100°, ce précipité renferme :

$$C^{54}H^{24}Az^3O^{15},Fe^2O^3.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVIII, p. 112. 1859. Nos 17 et 18.

(2) *Bulletin de Saint-Pétersbourg*. Classe physico-mathématique, T. XVII, p. 500.

Digitized by Google

C'est sur l'insolubilité de ce composé dans une liqueur neutre que l'auteur fonde son procédé de dosage de l'acide hipppurique. S'agit-il de doser cet acide dans l'urine, il faut commencer par débarrasser celle-ci de l'acide phosphorique qu'elle renferme. On y ajoute pour cela du nitrate de baryte et de la baryte caustique. On filtre, on *neutralise exactement* la liqueur filtrée par l'acide nitrique, et dans un volume déterminé de cette liqueur neutre, correspondant à un volume connu d'urine, on ajoute avec précaution une solution titrée de perchlorure de fer. On s'arrête dès qu'une goutte de la liqueur, déposée sur un papier imprégné de prussiate de potasse, y fait naître une tache bleue.

La solution de perchlorure de fer est préparée en dissolvant dans l'acide chlorhydrique un poids donné de fer pur et en dirigeant du chlore dans la solution. On peut aussi titrer la solution de perchlorure de fer dont on ne connaît pas le degré de concentration en précipitant exactement par cette solution une solution d'acide hippurique, renfermant un poids connu d'acide pur.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur les combinaisons des radicaux alcooliques avec les corps appartenant au groupe du phosphore et avec l'étain, le plomb, le zinc, le mercure et le cadmium, par **M. R. NAGEL** (1).

L'auteur présente un résumé historique des travaux des divers chimistes qui ont étudié les combinaisons des radicaux alcooliques soit avec les corps simples du groupe du phosphore, soit avec les métaux.

Note sur une combinaison de cyanure de mercure avec l'acétonitrile, par **M. O. HESSE** (2).

Le cyanure de mercure en poudre fine se combine avec l'acétonitrile et se transforme en une masse cristalline, dans laquelle on peut reconnaître, quand elle a été abandonnée pendant un mois dans un vase clos, de petites tables rectangulaires. A l'air humide, ces cristaux

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 412. 1859. Nos 15 et 16.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 202. [Nouv. sér., T. XXXIV. Mai 1859.

Digitized by Google

perdent de l'acétonitrile et s'effleurissent en une poudre blanche. Sous la cloche à dessécher ils peuvent perdre tout le nitrile qu'ils renferment.

Chauffés dans un tube, ils donnent un sublimé de mercure et de cristaux blancs.

Exprimés rapidement entre des doubles de papier joseph, ils ont donné à l'analyse une quantité de mercure répondant à peu près à la formule :

$$C^4H^3Az + 4HgCy.$$

Remarques sur le parabenzol et les isomères de la térébenthine, par **M. CHURCH** (1).

Le sulfobenzolate d'ammoniaque $C^{12}H^5,NH^4,2SO^3$ fournit à la distillation sèche du sulfate d'ammoniaque, du sulfobenzol, de la sulfophénylamide et 30 % environ de benzol (benzine) bouillant exactement à 80°,8.

En traitant le parabenzol, hydrocarbure extrait de l'huile de houille, par l'acide sulfurique fumant, on obtient un acide sulfobenzolique dont les sels, isomères avec ceux de l'acide ordinaire, en diffèrent cependant par leurs propriétés physiques. Le parabenzol (bouillant à 97°5), l'acide et les sels qu'ils forment, ont été déjà décrits par l'auteur (2). Dans le mémoire que nous résumons il étudie l'action de la chaleur sur le parasulfobenzolate d'ammoniaque. Celui-ci se comporte exactement de la même manière que le sulfobenzolate ordinaire, mais le produit essentiel de sa décomposition est du parabenzol bouillant à 97°,5, et non du benzol. La régénération de ce corps prouve la différence qui existe entre les dérivés sulfuriques des deux hydrocarbures, et montre qu'entre des carbures isomères la différence est plus profonde qu'on ne le croit généralement.

L'auteur fait remarquer ensuite que si l'on compare les huiles essentielles isomères de la térébenthine, on en trouve treize, savoir : le térébène, l'essence d'athamanta, de bouleau, de camphre de Bornéo, de Wintergreen, de persil, de genièvre, de sabine, de thym, de valériane, etc., qui bouillent à 160°. D'un autre côté il en est six qui bouillent à 175° : ce sont celles de camomille, de carvi, de citron, d'elémi et de romarin, auxquelles il faut ajouter l'isotérébenthène. Enfin l'hydrocarbure de l'essence de girofle bout à 143°, et l'on aurait ainsi

(1) *Philosophical Magazine* [4], T. XVIII, p. 522. N° 123.

(2) *Philosophical Magazine* [4], T. IX, p. 256.

Digitized by Google

3 séries d'essences isiomériques. Entre les points d'ébullition de la première et de la deuxième série on constate une différence de 15°, entre ceux de la deuxième et de la troisième une différence de 17°, et l'on doit remarquer qu'entre les points d'ébullition du benzol et du parabenzol on trouve une différence à peu près égale (16°,7).

L'égalité de ces différences ne paraît pas accidentelle, car en fractionnant l'huile de houille, l'auteur a isolé un carbure bouillant à 119°,5, qu'il a d'abord considéré comme du butyle, mais qui, d'après l'action que lui font subir l'acide nitrique, l'acide sulfurique, etc., paraît être au toluol ce que le parabenzol est au benzol, hypothèse rendue probable par la différence des points d'ébullition, qui, entre le toluol et ce carbure, est précisément de 15°,8.

Action de l'iode sur l'essence d'anis, par MM. H. AELSMANN et K. KRAUT (1).

MM. Will et Rhodius (2) avaient obtenu par l'action de l'iode dissous dans l'iodure de potassium, sur l'essence d'anis, une poudre blanche non cristalline, à laquelle ils avaient attribué la formule $C^{30}H^{18}O^4$, mais que Gerhardt (3) supposait être identique avec l'anisoïne.

Les auteurs ont constaté que ce corps, dont toutes les propriétés sont identiques avec celles de l'anisoïne, possède aussi la composition de cette dernière substance. Le composé chloré obtenu par MM. Will et Rhodius, en faisant agir le chlore sec sur le produit qu'ils avaient obtenu, paraît être la bichloranisoïne.

Dérivés acétyliques des acides phlorétique et salicylique, par M. H. de GILM (4).

En chauffant les acides phlorétique et salicylique avec du chlorure d'acétyle, on obtient après refroidissement une masse cristalline, qu'on purifie par une seconde cristallisation dans l'alcool étendu.

L'*acide acétylphlorétique* ainsi formé constitue des prismes feutrés incolores d'un éclat vitreux, à réaction acide, solubles dans l'éther, et dont la composition répond à la formule :

$$C^{18}(C^4H^3O^2)H^9O^6.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 490. 1859. Nos 15 et 16.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXV, p. 230.

(3) Gerhardt, *Chimie organique*, T. III, p. 355.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 180. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1859.

Digitized by Google

Il donne avec l'acide azotique un dérivé nitré cristallisant dans l'alcool en belles lames jaune d'or et renfermant :

$$C^{18}(C^4H^3O^2)(AzO^4)^2H^7O^6.$$

L'*acide acétylsalicylique* se présente sous forme d'aiguilles groupées, solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Avec le perchlorure de fer il donne la réaction de l'acide salicylique. Il renferme :

$$C^{14}(C^4H^3O^2)H^5O^6.$$

Ce corps est isomérique avec l'acide insolinique.

Traité par l'acide azotique, il a donné des cristaux dont la composition indique qu'il s'est formé une combinaison ou un mélange de deux produits nitrés :

$$\left.\begin{array}{l} C^{14}(C^4H^3O^2)(AzO^4)^2H^3O^6 \\ C^{14}(C^4H^3O^2)(AzO^4)H^4O^6 \end{array}\right\}$$

On a obtenu des combinaisons analogues aux précédentes par l'action du chlorure de benzoyle sur les mêmes acides.

Action du zinc sur l'iodure d'éthylène, par **MM. J. S. WANKLYN et C. DE THANN** (1).

Le zinc étant mis en présence d'une solution éthérée d'iodure d'éthylène décompose ce corps à la température ordinaire et met en liberté de l'éthylène. Le mercure, le sodium et l'arsenic agissent d'une manière analogue. Le sodium donne en même temps un corps bleu foncé que les auteurs regardent comme une modification particulière de l'iodure de sodium.

La liqueur des Hollandais, dissoute dans l'éther, n'est attaquée par le zinc ni à froid ni à la température du bain-marie. Le sodium, chauffé au-dessous de son point de fusion, la décompose en dégageant de l'éthylène. A une température plus élevée la réaction est très-vive et peut occasionner des explosions dangereuses.

Les auteurs tirent de leurs expériences cette conclusion, que l'éthylène est le radical de l'iodure d'éthylène et par conséquent aussi du glycol, que l'on peut obtenir avec l'iodure d'éthylène, et avec lequel on peut régénérer ce corps. La conclusion est juste, mais elle n'est point nouvelle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 201. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1859.

Digitized by Google

Synthèse du glycol avec l'oxyde d'éthylène et l'eau,
par M. Ad. WURTZ (1).

L'oxyde d'éthylène (2) se combine directement à l'eau pour régénérer le glycol. On opère cette synthèse (3) en chauffant pendant quelques jours les deux matières dans un matras très-fort et scellé à la lampe. Le produit de la réaction possède une saveur sucrée, et il est très-facile d'en séparer du glycol par distillation fractionnée. Lorsque le glycol a passé, le thermomètre s'élève jusque vers 300°. Ce qui passe vers 250° est le corps que M. Lourenço a décrit sous le nom d'éther intermédiaire du glycol (4). Ce composé s'obtient facilement lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours de l'oxyde d'éthylène avec le glycol. Les deux corps se combinent directement et en plusieurs proportions. L'auteur a obtenu ainsi les combinaisons $\cancel{C}^4H^{10}\cancel{O}^3$ (éther intermédiaire de M. Lourenço) et $\cancel{C}^6H^{14}\cancel{O}^4$, qu'il nomme *alcool diéthylénique* et *alcool triéthylénique*. Les équations suivantes expriment le mode de formation de ces corps :

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{\cancel{C}^2H^4\cancel{O}} + \underset{\text{Glycol.}}{\cancel{C}^2H^6\cancel{O}^2} = \underset{\text{Alcool diéthylénique.}}{\cancel{C}^4H^{10}\cancel{O}^3}$$

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{2\cancel{C}^2H^4\cancel{O}} + \underset{\text{Glycol.}}{\cancel{C}^2H^6\cancel{O}^2} = \underset{\text{Alcool triéthylénique.}}{\cancel{C}^6H^{14}\cancel{O}^4}$$

L'alcool triéthylénique est un liquide visqueux, incolore, nullement sucré, bouillant vers 290°, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il se forme en petite quantité dans la réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'eau. On le voit, dans cette réaction, 1, 2 ou 3 atomes d'oxyde d'éthylène se combinent à un atome d'eau pour former des composés de plus en plus compliqués, mais pourtant très-simples dans leur constitution :

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 813. Novembre 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 222.

(3) Je tiens à préciser le sens que j'attribue au mot *synthèse*. Ce mot marque l'idée d'une combinaison directe des deux corps, *sans qu'il y ait formation et élimination d'un autre corps*. D'après cette définition, la combinaison de la potasse avec l'acide acétique ne se fait pas par voie de synthèse, mais par double décomposition, et l'on conçoit qu'un très-grand nombre de réactions, bien que donnant lieu à des complications moléculaires, ne constituent point des synthèses proprement dites toutes les fois qu'elles déterminent la formation et l'élimination d'un autre corps, tel que l'eau ou l'acide chlorhydrique, etc. A. W.

(4) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 36.

Digitized by Google

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{\overline{C}^2H^4\overline{O}} + H^2\overline{O} = \underset{\text{Glycol.}}{\left.\begin{matrix}\overline{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\overline{O}^2} \text{ dérivé du type } \left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\overline{O}^2$$

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{2\overline{C}^2H^4\overline{O}} + H^2\overline{O} = \underset{\text{Alcool diéthylénique.}}{\left.\begin{matrix}\overline{C}^2H^4\\ \overline{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\overline{O}^3} \text{ dérivé du type } \left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\overline{O}^3$$

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{3\overline{C}^2H^4\overline{O}} + H^2\overline{O} = \underset{\text{Alcool triéthylénique.}}{\left.\begin{matrix}\overline{C}^2H^4\\ \overline{C}^2H^4\\ \overline{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\overline{O}^4} \text{ dérivé du type } \left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\overline{O}^4$$

Tous ces corps, obtenus en définitive par voie synthétique, à l'aide du gaz oléfiant, jouent le rôle d'alcools; l'auteur a déjà obtenu et analysé les combinaisons qu'ils forment avec l'acide acétique (1).

Synthèse de bases oxygénées, par **M. Ad. WURTZ** (2).

De même qu'il s'unit directement à l'eau, l'oxyde d'éthylène se combine directement à l'ammoniaque. Lorsqu'on ajoute de l'oxyde d'éthylène à une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque, les deux corps réagissent l'un sur l'autre à la température ordinaire. Le liquide s'échauffe et entre en ébullition. Quand la réaction est terminée on évapore le liquide ammoniacal au bain-marie, et on sature par l'acide chlorhydrique le résidu sirupeux et fortement alcalin qui reste après l'évaporation. Convenablement concentrée, la liqueur neutre fournit deux sels, savoir:

Un chlorhydrate cristallisable en beaux rhomboèdres, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et renfermant $\overline{C}^6H^{15}Az\overline{O}^3,HCl$. Ce chlorhydrate se combine au chlorure de platine pour former le chlorure double $\overline{C}^6H^{15}Az\overline{O}^3,HCl,PtCl^2$.

Un chlorhydrate incristallisable, et formant avec le chlorure de platine de magnifiques prismes rhomboïdaux d'un rouge orangé, et renfermant $\overline{C}^4H^{11}Az\overline{O}^2,HCl,PtCl^2$.

On le voit, les bases dérivées de l'oxyde d'éthylène renferment tous les éléments de 2 ou de 3 atomes de ce corps, unis à tous les éléments de

(1) Voir, pour plus de détails, le *Bulletin de la Société chimique* annexé à la présente livraison (séance du 9 décembre 1859).

(2) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 898. Décembre 1859. — *Bulletin de la Société chimique*, séance du 9 décembre, p. 112.

Digitized by Google

1 atome d'ammoniaque, sans qu'il y ait formation et élimination d'eau. Elles prennent naissance en vertu des réactions suivantes :

$$2\cancel{C}^2H^4\cancel{O} + AzH^3 = \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\cancel{O}\\ \cancel{C}^2H^4\cancel{O}\end{matrix}\right\}AzH^3 = \cancel{C}^4H^{11}Az\cancel{O}^2$$

$$3\cancel{C}^2H^4\cancel{O} + AzH^3 = \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\cancel{O}\\ \cancel{C}^2H^4\cancel{O}\\ \cancel{C}^2H^4\cancel{O}\end{matrix}\right\}AzH^3 = \cancel{C}^6H^{15}Az\cancel{O}^3$$

L'auteur fait remarquer qu'elles ne sont point engendrées par substitution, comme les ammoniaques composées aujourd'hui connues, et qu'elles semblent fournir un point d'appui expérimental à une ancienne idée de Berzelius, qui admettait que les alcaloïdes renferment de l'ammoniaque toute formée. Nous savons qu'il n'en est point ainsi pour les ammoniaques composées; mais les bases oxygénées dérivées de l'oxyde d'éthylène étant formées par synthèse directe, peuvent renfermer en effet le groupe ammoniacal intact (1).

Action de l'iodoforme sur le sulfocyanure de potassium,
par M. BLASIWETZ (2).

L'iodoforme agit sur le sulfocyanure de potassium lorsqu'on le chauffe au bain-marie avec ce corps en solution alcoolique dans un tube scellé. Lorsqu'on ouvre le tube il se dégage un gaz, et le liquide décanté de l'iodure de potassium et distillé répand une forte odeur de raifort.

(1) On pourrait les rapporter au type ammoniacal $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, en supposant que les atomes d'hydrogène de l'ammoniaque peuvent être remplacés par le groupe monoatomique $[\cancel{C}^2H^5\cancel{O}]'$, formé par l'union directe de $[\cancel{C}^2H^4\cancel{O}]''$ avec 1 atome d'hydrogène :

$$\left.\begin{matrix}[\cancel{C}^2H^4\cancel{O}]'' + H\\ [\cancel{C}^2H^4\cancel{O}]'' + H\\ [\cancel{C}^2H^4\cancel{O}]'' + H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}(\cancel{C}^2H^5\cancel{O})'\\ (\cancel{C}^2H^5\cancel{O})'\\ (\cancel{C}^2H^5\cancel{O})'\end{matrix}\right\}Az$$

Mais il semble encore plus naturel de les faire dériver de *types mixtes* formés par la condensation des éléments de l'eau et de l'ammoniaque.

Type.

$$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\cancel{O}^2\\ \\ Az\end{matrix} = \left.\begin{matrix}(\cancel{C}^2H^4)''\\ (\cancel{C}^2H^4)''\\ H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\cancel{O}^2\\ \\ Az\end{matrix}$$

Type.

$$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\cancel{O}^3\\ \\ Az\end{matrix} \text{ ou } \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\\H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\cancel{O}^3\\ \\ \\ Az\end{matrix} = \left.\begin{matrix}(\cancel{C}^2H^4)''\\ (\cancel{C}^2H^4)''\\ (\cancel{C}^2H^4)''\\ H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\cancel{O}^3\\ \\ \\ Az\end{matrix}$$

A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 184. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1859.

Digitized by Google

L'eau le trouble et en sépare des gouttelettes huileuses; cependant la plus grande partie du produit reste dissoute dans l'alcool étendu. Ce corps ne forme pas avec l'ammoniaque, aussi facilement que l'essence de moutarde, une combinaison cristallisée.

Sur quelques combinaisons azotées, par **M. J. G. GENTELE** (1).

L'auteur regarde les corps suivants comme des combinaisons amidées, dans lesquelles l'acide retient sa molécule d'eau basique. Voici les formules qu'il donne pour ces combinaisons :

Sulfate d'ammoniaque	HAd,SO^3,HO
Sulfate acide d'ammoniaque	$HAd,2(SO^3,HO)$
Ammélide	$CyAd,CyO,HO$
Acide mellonique	$CyAd,3(CyO,HO)$
Oxamide	CAd,CO^2
Acide oxamique	$CAd,CO^2 + (CO^2 + CO)HO$

Ces formules suffisent pour donner une idée du point de vue auquel s'est placé l'auteur. Nous recommandons surtout à l'attention des chimistes la formule de l'oxamide, qui représente une combinaison d'acide carbonique avec une ammoniaque dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par 1 atome de carbone.

L'auteur donne ensuite une longue série de formules rationnelles qui expriment, selon lui, la constitution de l'acide oxalique, de l'acide urique et de ses dérivés.

Il termine par des remarques sur la constitution de l'acide cyanurique, et sur celle des combinaisons de l'ammoniaque avec les chlorures de soufre.

Action de l'acide chlorhydrique sec sur l'hydrobenzamide, par **M. EKMAN** (2).

L'hydrobenzamide absorbe l'acide chlorhydrique sec en s'échauffant, et se transforme en une masse visqueuse translucide, jaunâtre, que l'eau décompose immédiatement en sel ammoniac et en hydrure de benzoyle. Deux équivalents d'acide chlorhydrique se fixent sur un équivalent d'hydrobenzamide; en même temps il se forme un corps qui se volatilise lentement. Tout l'azote se trouve dans le résidu non

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVIII, p. 129. 1859. N° 19.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 151 [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1858.

Digitized by Google

volatil. Ce dernier n'est pas altéré par l'éther anhydre; mais l'alcool absolu le dissout en laissant du chlorhydrate d'ammoniaque.

Lorsqu'on distille l'hydrobenzamide saturée d'acide chlorhydrique sec, on recueille, de 160 à 230°, une huile jaunâtre; il se sublime en même temps dans le col de la cornue des cristaux blancs. L'huile, redistillée à 170° dans un courant d'acide carbonique, bout seule à 210°; elle est limpide et possède une odeur faible mais agréable, analogue à celle du benzonitrile. D'après les analyses et d'après l'action qu'exerce sur lui la potasse alcoolique, ce liquide paraît être un mélange de benzonitrile et de chlorure de toluényle.

Le résidu resté dans la cornue, traité par l'alcool absolu, se dissout en grande partie.

La portion insoluble ne diffère pas des cristaux sublimés pendant la distillation. Purifiée par lavage à l'alcool et par une nouvelle cristallisation dans l'alcool éthéré, elle constitue de petites écailles minces, fusibles à 205°, bouillant au-dessus de 290°, et se condensant en gouttelettes huileuses qui cristallisent par le refroidissement.

Les analyses que l'auteur a faites de ce corps s'accordent assez bien avec la formule $C^{42}H^{16}Az^2$, qui est celle de la lophine, substance dont le nouveau composé serait un isomère. En effet, il ne possède point, comme la lophine, des propriétés basiques; car il ne se combine pas avec l'acide chlorhydrique. Une solution alcoolique de potasse ne l'altère pas à l'ébullition.

L'acide azotique concentré le dissout en donnant naissance à une combinaison nitrée que l'eau précipite sous forme d'une poudre jaune soluble dans l'éther, difficilement soluble dans l'alcool froid. La composition de ce corps paraît correspondre à la formule :

$$C^{42}H^{14}(AzO^4)^2Az^2.$$

La liqueur alcoolique séparée du composée $C^{42}H^{16}Az^2$, additionnée d'eau chaude jusqu'à ce qu'il y ait un commencement de précipitation, et distillée pour chasser l'alcool, abandonne successivement une résine noire en petites masses, un précipité cristallin jaunâtre, une huile jaune, et enfin des masses cristallines sphéroïdales.

Le précipité cristallin jaunâtre est formé de chlorhydrate de lophine dont on extrait facilement la base, après purification et traitement par l'ammoniaque. Ce chlorhydrate renferme 2 équivalents d'eau, qu'il ne perd pas complétement à 120°; à cette température, une partie de l'acide chlorhydrique commence à se volatiliser. Le chlorhydrate

Digitized by Google

forme avec les chlorures d'or et le platine des sels cristallisés, renfermant :

$$C^{42}H^{16}Az^2,HCl,AuCl^3 \text{ et } C^{42}H^{16}Az^2,HCl,PlCl^2 + 5HO.$$

La portion huileuse et les cristaux déposés en dernier lieu, soumis à une nouvelle cristallisation dans l'alcool étendu, ont donné des aiguilles dont la composition se rapporte à la formule :

$$C^{42}H^{16}Az^2,HCl + 2HO.$$

Le sel de platine de ce composé renferme ausi deux équivalents d'eau. La base qu'on a extraite du chlorhydrate, parfaitement semblable à la lophine, ne fondait qu'à 270°.

Le corps huileux, dissous dans l'alcool et traité par un excès de potasse alcoolique, par l'acide carbonique et par l'éther, a donné par l'évaporation de la solution éthérée une base cristallisant dans l'alcool en petites aiguilles et fusible à 200°.

L'analyse a fourni pour ce corps des nombres se rapprochant de ceux qu'exige la formule $C^{42}H^{20}Az^2$.

Enfin les eaux mères aqueuses, par une nouvelle concentration, ont laissé déposer une couche huileuse qui s'est prise en cristaux par l'agitation. Ces cristaux ont été purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Ils constituent le chlorhydrate d'une nouvelle base $C^{28}H^{12}Az^2$, dont le sel de platine renferme

$$C^{28}H^{12}Az^2,HCl + PtCl^2 + 2HO.$$

Ce dernier se dépose d'abord sous forme d'une résine qui cristallise peu à peu en aiguilles.

Les cristaux du chlorhydrate ne renferment pas d'eau et fondent à 220°. Avant 300°, ils se décomposent en un liquide possédant l'odeur du benzonitrile et en une substance cristalline.

La base est amorphe, soluble dans l'eau chaude; elle se dépose par refroidissement sous forme huileuse. L'éther et l'alcool la dissolvent; sa solution alcoolique possède une forte réaction alcaline.

En résumé, les produits principaux de la distillation de l'hydrobenzamide saturée d'acide chlorhydrique sont : le benzonitrile, un corps neutre isomère de la lophine, le chlorhydrate de lophine, les chlorhydrates des deux bases $C^{42}H^{20}Az^2$ (?) et $C^{28}H^{12}Az^2$, et une huile de composition encore inconnue.

Action de l'alcool sur l'hydrobenzamide saturée d'acide chlorhydrique. — L'alcool décompose le produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrobenzamide, en donnant du sel ammoniac et des liquides

Digitized by Google

volatils, dont les principaux sont l'essence d'amandes amères et un corps bouillant entre 205 et 215°, et que l'auteur regarde comme identique avec l'éther diéthylbenzolique de M. C. Wicke.

La production de cette substance s'expliquerait par l'équation suivante :

$$C^{42}H^{18}Az^2,2HCl + 6C^4H^6O^2 = 2AzH^4Cl + 3\left\{\begin{matrix}(C^{14}H^6)\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$$

Sur la manière dont l'acide tannique se comporte en présence de l'éther et de l'eau, par **M. R. LUBOLDT** (1).

L'acide tannique séché au bain-marie perd encore de 10 à 12,85 % d'eau, sans qu'il se produise aucune odeur empyreumatique, lorsqu'on le chauffe à 150° dans un bain de chlorure de zinc. Après cette seconde dessiccation, il reste pulvérulent lorsqu'on le traite par l'éther absolu. L'éther en extrait de 2,08 à 3,11 % de matières solides, qui consistent en une trace de graisse et de résine, en acide tannique et en une petite quantité des acides gallique et ellagique. Pour obtenir de l'acide tannique parfaitement pur, il est donc utile de traiter l'acide séché à 150° par de l'éther absolu.

Pour peu que l'acide tannique ou l'éther renferment une trace d'eau, l'acide s'empare avec avidité de cette eau et forme avec environ son volume d'éther un liquide sirupeux, au-dessus duquel se trouve l'éther employé en excès. Lorsque la quantité d'eau est très-petite, il se produit, au lieu d'un sirop, une masse offrant une consistance très-épaisse.

Le liquide sirupeux en question n'est autre chose que la couche inférieure que l'on obtient dans la préparation de l'acide tannique par le procédé de M. Pelouze. C'est une dissolution d'éther dans l'acide tannique hydraté, analogue à la dissolution de l'eau dans l'acide benzoïque hydraté.

On sait que dans la préparation de l'acide tannique on obtient quelquefois 3 couches. Les mêmes couches se forment lorsqu'on ajoute de l'éther à une solution aqueuse et concentrée d'acide tannique et qu'on agite.

L'auteur a reconnu :

1° Que la couche inférieure est une solution d'éther dans l'acide tannique hydraté;

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 357. 1859. N° 14.

Digitized by Google

2° Que la couche intermédiaire est une dissolution d'acide tannique hydraté dans l'eau chargée d'éther;

3° Que la couche supérieure constitue une solution d'acide tannique hydraté dans l'éther aqueux, solution renfermant en outre des matières grasses et résineuses, de l'acide gallique, de l'acide ellagique, etc.

Sur la quinovine, par M. H. HLASIWETZ (1).

Ces recherches ont pour objet la quinovine, quelquefois désignée sous le nom impropre d'acide quinovique.

Cette substance est une glucoside qui se dédouble sous l'influence de l'acide chlorhydrique en un véritable acide qu'il convient de nommer acide quinovique, et en un sucre particulier. Pour effectuer ce dédoublement on dissout la quinovine dans l'alcool concentré et l'on dirige dans la solution un courant de gaz chlorhydrique sec. La liqueur s'échauffe, et il s'en sépare une poudre cristalline blanche qu'on lave à l'alcool faible et qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool concentré. Ce corps constitue l'acide quinovique. C'est une poudre d'un blanc éclatant, cristalline et légère. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal.

L'acide quinovique est sans saveur et insoluble dans l'eau. Fort peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout dans une grande quantité d'alcool bouillant et ne se sépare de cette solution à l'état cristallin que lorsque la plus grande partie du dissolvant est évaporée. Il est peu soluble dans l'éther. Dans l'ammoniaque et dans les solutions alcalines étendues il se dissout facilement. Ses solutions possèdent une saveur très-amère. L'acide quinovique est précipité par les acides de la solution ammoniacale, sous forme d'une gelée volumineuse. Chauffé sur du platine, il fond et se prend en une masse fendillée. A une température plus élevée il se décompose en émettant des vapeurs aromatiques. Sa composition est exprimée par la formule $C^{48}H^{38}O^{8}$. Il se combine aux oxydes pour former des sels.

Lorsqu'on ajoute de la potasse caustique concentrée à une solution ammoniacale d'acide quinovique, il se précipite une substance gélatineuse qui constitue le quinovate de potasse. On obtient des quinovates de chaux et de strontiane, sous forme de précipités gélatineux, en ajoutant les chlorures de calcium et de strontium à la solution ammoniacale d'acide quinovique. Le quinovate d'argent, obtenu de même par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p 182. [Nouv. sér., T. XXXV.] Août 1859.

Digitized by Google

double décomposition, forme un précipité volumineux qui renferme

$$C^{48}H^{36}Ag^{2}O^{8}.$$

L'acide quinovique constitue un acide très-faible, mais stable. Il décompose les solutions des carbonates alcalins en s'y dissolvant. La solution ammoniacale perd toute son ammoniaque par l'évaporation.

Les acides chlorhydrique et nitrique, même bouillants, sont presque sans action sur l'acide quinovique. L'acide sulfurique le dissout, mais l'eau le précipite inaltéré de cette solution. Le perchlorure de phosphore l'attaque et le liquéfie; il se forme du chloroxyde de phosphore. Lorsqu'on distille la matière, celui-ci passe et le résidu noircit. D'après ses caractères, l'acide quinovique se rapproche de l'acide insolinique de M. Hofmann $C^{18}H^{8}O^{8}$. Il est à remarquer que les deux acides appartiennent à la même série homologue, en supposant que la formule de l'acide quinovique $C^{48}H^{38}O^{8}$ soit bien établie.

La matière sucrée formée en même temps que l'acide quinovique par le dédoublement de la quinovine reste en dissolution dans l'alcool en même temps que l'acide chlorhydrique. Il faut se hâter de séparer celui-ci, en ajoutant à la liqueur soit du carbonate de soude sec, soit du carbonate de plomb. Par un traitement convenable on obtient le sucre sous forme d'une masse incristallisable, mais possédant une certaine tendance à se solidifier. Cette substance est hygroscopique; elle possède une saveur fade, légèrement amère; en solution concentrée elle réduit la liqueur cupropotassique. Par toutes ses propriétés, ainsi que par sa composition ($C^{12}H^{12}O^{10}$), elle se rapproche beaucoup de la mannitane de M. Berthelot. Exposée pendant longtemps à la température de l'eau bouillante, elle perd encore une certaine quantité d'eau.

D'après ce qui précède, le dédoublement de la quinovine est représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{60}H^{48}O^{16}}_{\text{Quinovine.}} + 2HO = \underbrace{C^{48}H^{38}O^{8}}_{\text{Ac. quinovique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Mannitane?}}.$$

Sur la résine de gaïac, par **M. HLASIWETZ** (1).

Après avoir étudié les produits de la distillation sèche de la résine de gaïac (2), M. Hlasiwetz a entrepris de rechercher quels sont les corps qui existent tout formés dans cette résine, et dont la décomposition donne naissance au gaïol, au gaïacène et à la pyrogaïacine.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 182. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1859.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 183.

Digitized by Google

Il a reconnu qu'une portion considérable de la résine peut être obtenue à l'état cristallisé et se comporte comme un acide.

Voici comment on prépare celui-ci : On dissout 2 parties de résine dans la quantité d'alcool nécessaire pour que la liqueur prenne une consistance légèrement sirupeuse. On passe à travers un linge, puis on ajoute, en agitant à mesure, une partie de potasse en solution alcoolique chaude. On abandonne le mélange pendant 24 heures, puis on le passe à travers un linge et on exprime soigneusement le résidu. On lave ensuite ce dernier avec de l'alcool, on filtre, on exprime une seconde fois, et l'on chauffe avec une certaine quantité d'eau, de manière à former une bouillie homogène. On jette celle-ci sur un filtre et on lave à l'eau jusqu'à ce que le sel soit parfaitement blanc.

Ce sel peut s'obtenir cristallisé lorsqu'on le dissout à chaud dans une grande quantité d'alcool faible.

De la solution de ce sel de potasse dans l'eau chaude, rendue alcaline par la potasse, l'acide chlorhydrique précipite un acide résineux. Celui-ci forme une masse visqueuse d'un jaune fauve. Après une cristallisation dans l'alcool, il se présente en écailles nacrées, exhalant une faible odeur de vanille.

Ces cristaux sont solubles dans l'éther, dans l'acide acétique, dans la potasse étendue, mais non dans l'ammoniaque. L'acide sulfurique les dissout en se colorant en pourpre. La solution alcoolique donne avec le perchlorure de fer une coloration d'un vert intense. Les agents oxydants ne produisent pas avec ce corps la couleur bleue caractéristique de la teinture de gaïac.

Le chlorure d'acétyle agit sur les cristaux en fournisssant un produit de substitution qui se sépare de l'alcool en cristaux grenus.

La solution alcoolique des cristaux donne avec une solution alcoolique de soude un précipité d'un sel de soude qui peut être purifié comme le sel de potasse.

L'acide résineux que renferment ces sels paraît être bibasique.

Sur le phénomène de la fermentation, par M. SCHUNCK (1).

Dans une lettre adressée aux éditeurs du *Philosophical Magazine*, M. Schunck annonce que le premier il a découvert la présence de l'acide succinique dans les produits de la fermentation du sucre. — Dans un mémoire présenté à la société littéraire et philosophique de Manchester, mémoire inséré en avril 1854 dans les mémoires de cette société

(1) *Philosophical Magazine* [4], T. XVIII, p. 340. Novembre 1859. N° 340.

Digitized by Google

et dans le *Philosophical Magazine* (numéro de septembre 1854), l'auteur a décrit quelques expériences relatives à l'action du ferment de garance sur le sucre. Parmi les produits de la fermentation ainsi obtenue, il a pu reconnaître, outre l'acide carbonique et l'alcool, un acide ayant toutes les propriétés et la composition de l'acide succinique, mais il ajoutait alors : « Il reste encore incertain, et ce point est du plus haut intérêt, de savoir si la formation de l'acide succinique au moyen du sucre est un effet spécifique dû à l'érythrozyme (ferment de garance) ou si cet effet est commun aux autres ferments, tels que la levûre de bière et l'émulsine. Je n'ai rien de certain à dire à ce sujet; je me borne à des considérations générales, et je conclus en disant qu'il n'est pas improbable que d'autres ferments soient capables, dans des circonstances particulières, de produire cet acide au moyen du sucre. »

L'auteur fait remarquer en outre que le gaz produit par la fermentation du sucre au moyen de l'érythrozyme renferme des quantités notables d'hydrogène.

CHIMIE ANIMALE

Sur la nature chimique de la soie, par **M. A. VOGEL jeune** (1).

Les recherches de l'auteur sur la nature de la soie l'ont conduit aux résultats suivants : La fibroïne de la soie, soumise à l'analyse, donne des nombres qui conduisent à la formule $C^{48}H^{38}Az^{8}O^{17}$. Dissoute dans l'acide nitrique, puis traitée par l'ammoniaque, elle donne un produit jaune correspondant à la formule $C^{48}H^{38}Az^{6}O^{9}$. Plus on prolonge l'action de l'acide nitrique sur la fibroïne de la soie, plus les produits formés se rapprochent de la composition de l'acide oxalique. Toutes les fois que, l'action n'ayant pas été poussée trop loin, on précipite la fibroïne de ces solutions, le précipité présente une forme filamenteuse. D'après sa composition, la fibroïne occupe le sommet de la série des corps protéiques, série à l'une des extrémités de laquelle on doit placer les véritables protéines produites par diverses métamorphoses dans l'organisme même, tandis que l'autre extrémité de la série est occupée par les corps protéiques produits par voie de sécrétion.

(1) Buchner's, *Neues Repertorium*, T. VIII, p. 1.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE

Sur l'acichlorure de sélénium et l'alun d'acide sélénique, par M. Rodolphe WEBER (1).

L'acichlorure de sélénium prend naissance par la réaction du chlorure de sélénium sur l'acide sélénieux.

Le chlorure de sélénium $SeCl^2$, préparé par l'action du chlore sur le sélénium, est introduit dans un tube bouché et recourbé à angle droit. Par-dessus le chlorure on dispose un égal volume d'acide sélénieux préalablement sublimé; on chauffe ensuite modérément la partie du tube où se retrouve l'acide sélénieux, et enfin la partie inférieure du tube. Dès que les vapeurs du chlorure, plus volatil que l'acide, se trouvent en contact avec celui-ci, il se forme des vapeurs blanches d'acichlorure. L'excès d'acide sélénieux reste après la volatilisation de l'acichlorure; celui-ci, après avoir passé à la distillation, est introduit de nouveau dans le tube recourbé où se trouve l'acide sélénieux, sur lequel on le distille une seconde fois.

On obtient ainsi ce dernier composé sous la forme d'un liquide légèrement coloré en jaune, fumant à l'air humide, possédant une densité de 2,44 et bouillant à environ 220°. Il se dissout facilement dans l'eau en séparant des traces de sélénium; la solution renferme de l'acide chlorhydrique et de l'acide sélénieux. Sa composition peut être exprimée par la formule $SeCl^2 + SeO^2$, d'après laquelle l'acichlorure représenterait une combinaison de chlorure sélénieux et d'acide sélénieux. On peut aussi représenter la composition de cet acichlorure par la formule 2(SeClO) (2), représentant de l'acide sélénieux, dans lequel 1 atome d'oxygène est remplacé par 1 atome de chlore, ou du chlorure sélénieux, dans lequel 1 atome de chlore est remplacé par de l'oxygène.

L'acichlorure de sélénium se forme ensuite lorsqu'on décompose le chlorure de sélénium par une petite quantité d'eau. Il est contenu dans la liqueur formée par l'action de l'air humide sur le chlorure. En distillant cette liqueur on dégage de l'acide chlorhydrique et on re-

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CVIII, p. 613. 1859. N° 12.

(2) L'acichlorure de sélénium est évidemment l'analogue du chlorure de thionyle que M. H. Schiff a obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide sulfureux. Je regarde comme probable que le chlorure de sélényle (l'acichlorure de M. R. Weber) se formerait dans les mêmes circonstances. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LII, p. 218.) A. W.

Digitized by Google

cueille de l'acichlorure. Il a été impossible d'obtenir un acichlorure donnant l'acide sélénique par la décomposition avec l'eau, et correspondant par conséquent à l'acide chlorosulfurique de M. Regnault. L'auteur a constaté que le chlore est sans action sur l'acide sélénieux à diverses températures. Cet acide se sublime sans altération dans une atmosphère de chlore.

Alun d'acide sélénique. — On sait, d'après les observations de M. Mitscherlich, que les sulfates et les séléniates sont isomorphes et présentent une telle ressemblance dans leurs propriétés que les séléniates ne peuvent être distingués que par la séparation du sélénium. En raison de cette analogie on pouvait supposer qu'il existerait des séléniates doubles correspondant aux aluns. L'expérience a confirmé cette prévision. L'auteur a obtenu le séléniate double de potasse et d'alumine en beaux cristaux tout à fait semblables à ceux que forme l'alun ordinaire. Pour préparer ce séléniate double on a fondu du sélénite de soude avec du salpêtre, on a décomposé le séléniate alcalin avec du nitrate de plomb, et on a séparé l'acide sélénique du séléniate de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré.

L'acide sélénique ainsi obtenu a été concentré, puis partagé en deux parts inégales. Le premier quart a été neutralisé par du carbonate de potasse; dans les trois autres quarts on a dissous de l'hydrate d'alumine pur. Les liqueurs ayant été réunies et abandonnées à l'évaporation spontanée, il s'y est formé au bout de quatorze à vingt jours de beaux cristaux du sel double. Ces cristaux ressemblent beaucoup à ceux de l'alun ordinaire; ce sont des octaèdres avec des cubes. Ils possèdent l'éclat des cristaux d'alun, dont ils ne se distinguent point par leur aspect. Ils sont plus solubles dans l'eau que ceux-ci. Lorsqu'on les chauffe ils se boursouflent et laissent dégager, avant la chaleur rouge et avec les dernières portions d'eau, une partie de l'acide sélénique, et finalement de l'acide sélénieux et de l'oxygène. Au rouge obscur, l'acide sélénique combiné à l'alumine est complétement chassé.

La composition du séléniate double de potasse et d'alumine est représentée par la formule :

$$KO,SeO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO.$$

Sur une combinaison définie et cristallisée de bichlorure de soufre et de perchlorure d'iode, par M. P. JAILLARD (1).

On obtient ce composé en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de 1 partie d'iode et de 2 parties de soufre.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 149. Janvier 1860.

Digitized by Google

La masse devient liquide et laisse déposer de beaux cristaux prismatiques, transparents, d'une couleur jaune un peu rougeâtre, déliquescents et très-décomposables par l'eau.

L'auteur exprime la composition de ce corps par la formule :

$$SCl + ICl^3.$$

Solubilité de la silice dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique par **M. A. WINKLER** (1).

Lorsqu'on introduit du ciment de Portland, du laitier de haut fourneau, de l'olivine et d'autres silicates pyrogénés, à l'état de poudre fine, dans l'alcool absolu, saturé d'acide chlorhydrique, de manière que la moitié environ de cet acide soit saturée par les bases des silicates, on obtient une liqueur transparente, mobile, dans laquelle l'acide silicique existe à l'état de dissolution. L'auteur admet que cette propriété jusqu'ici inconnue de la silice tient à l'absorption par ce corps des éléments de l'alcool, qui y remplace l'eau de cristallisation. Cela revient à dire, selon nous, que la silice s'éthérifie dans cette circonstance sous l'influence d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, comme font d'autres acides. M. Knop avait observé antérieurement un fait analogue à celui qui est signalé par M. Winkler (2).

Sur la silice des hauts fourneaux, par **M. H. ROSE** (3).

Ce produit se rencontre en fibres soyeuses rayonnées dans les fentes de hauts fourneaux éteints. M. Rose a eu l'occasion d'en examiner une assez grande quantité provenant de Rübeland, dans le Hartz. Cette silice renferme en mélange des traces de fer et de graphite et quelques très-petits cubes de cyanazoture de titane ($TiCy + 3Ti^3Az$).

M. Oesten l'a soumise à l'analyse. La densité de la silice a été trouvée de 2,32, c'est-à-dire que cette densité se rapproche de celle de la silice chauffée autant que possible sans atteindre la fusion.

Par fusion avec la chaux sodée, on a reconnu la présence d'environ 0,1 % d'azote. On a aussi trouvé une quantité d'acide titanique répondant à 1,26 % de cyanazoture de titane, et 1,9 % de graphite.

L'ammoniaque dégagée par l'action des alcalis sur la silice fibreuse peut provenir d'un mélange soit d'azoture de silicium, soit plutôt de cyanazoture de titane.

(1) *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., T. IV, p. 673. Septembre 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 71.

(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 651. 1859.

Digitized by Google

Sur l'azoture de chrome, par M. C. E. UFFER (1).

L'azoture de chrome s'obtient, suivant le procédé indiqué par M. Schrötter, en chauffant du chlorure de chrome sec dans un courant de gaz ammoniac sec aussi longtemps qu'il se produit du chlorhydrate d'ammoniaque. On extrait le produit du tube pour le réduire en poudre fine et le soumettre de nouveau à l'action de l'ammoniaque. A la fin de l'opération il est nécessaire d'élever la température du tube de verre autant qu'il est possible sans le fondre.

L'azoture de chrome ainsi préparé renferme encore du chlorure de chrome, dont on le débarrasse par digestion avec de l'étain en feuilles et de l'acide chlorhydrique concentré. Le chlorure de chrome est partiellement réduit et se dissout en donnant une liqueur verte. On filtre, on lave et on sèche à une température comprise entre 100 et 120°.

Le produit a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule Cr^2Az. La production de l'azoture de chrome peut donc s'expliquer à l'aide de l'équation suivante :

$$Cr^2Cl^3 + 4AzH^3 = 3(AzH^3,HCl) + Cr^2Az.$$

L'azoture de chrome peut encore prendre naissance dans d'autres réactions, par exemple lorsqu'on chauffe dans un courant d'hydrogène ou d'un autre gaz inerte du chlorure de chrome avec du sel ammoniac; mais la réaction ne s'achève pas facilement, et lorsque la température s'élève trop, il se produit une décomposition inverse qui transforme de nouveau l'acide chlorhydrique et l'azoture de chrome en ammoniaque et en chlorure de chrome.

L'azoture de chrome préparé par l'un ou l'autre procédé se présente sous forme d'une poudre noire tachant les doigts. Il jouit de la propriété remarquable de décomposer l'ammoniaque au rouge sombre en ses éléments.

Chauffé au rouge à l'air, il se transforme avec incandescence en oxyde de chrome vert insoluble. La potasse en fusion ne l'attaque pas, non plus que les acides et les alcalis étendus. L'acide sulfurique concentré le dissout lentement à froid, en donnant naissance à une solution rougeâtre de sulfate de sesquioxyde de chrome et de sulfate d'ammoniaque; mais la réaction s'achève difficilement. L'eau régale le dissout à l'ébullition, mais non sans difficulté.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 281. [Nouv. sér., T. XXXVI. Décembre 1859. — *Dissertation inaugurale*, Gœttingue. 1859.

Digitized by Google

Les hypochlorites alcalins agissent à froid sur l'azoture de chrome en dégageant de l'azote et en formant un chromate alcalin.

Chauffé avec de l'oxyde de cuivre ou avec du minium, il brûle avec une lumière rouge et avec dégagement d'azote.

Le carbonate de soude en fusion n'agit pas sur l'azoture de chrome; on sait qu'avec l'azoture de bore il se produit du borate et du cyanate de soude.

L'azotate de potasse le décompose très-énergiquement en donnant lieu à un dégagement d'azote. Il se produit d'abord de l'oxyde de chrome et ensuite du chromate de potasse. Le chlorate de potasse agit de même, mais d'une manière encore plus violente.

L'acide fluorhydrique n'attaque pas l'azoture de chrome. Ni l'eau ni l'hydrogène n'agissent sur lui au rouge. Le chlore le transforme en chlorure de chrome avec dégagement d'azote, et l'acide chlorhydrique, le convertit au rouge, en chlorure de chrome violet et en chlorhydrate d'ammoniaque.

Exposé pendant trois quarts d'heure à la chaleur d'un fourneau à vent, dans un creuset de porcelaine bien fermé, entouré de charbon et placé lui-même dans un grand creuset luté, l'azoture de chrome s'est décomposé. En ouvrant le creuset refroidi, on a trouvé à la surface une légère couche d'oxyde de chrome vert, et au-dessous une masse métallique formée par du chrome. Cette masse s'est dissoute dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène, en donnant du chlorure de chrome et en laissant un léger résidu, probablement formé par de l'azoture de chrome non décomposé.

Sur l'oxydation de quelques sels de protoxyde de fer et sur la production d'acétonitrates de fer, par **M. SCHEURER-KESTNER** (1).

Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur l'acétate ferreux additionné d'un excès d'acide acétique et porté à l'ébullition, l'oxydation se fait très-rapidement; mais la quantité d'acide azotique qu'il faut ajouter pour que la réaction soit complète dépasse de beaucoup celle qui est indiquée par l'équation :

$$2(FeO,C^4H^3O^3) + C^4H^3O^3 + AzO^5 = Fe^2O^3,3C^4H^3O^3 + AzO^2,$$

et on reconnaît que l'oxydation n'est achevée que lorsqu'un second équivalent d'acide azotique a été ajouté.

Si les liqueurs sont suffisamment concentrées, le vase se tapisse

(1) *Bulletin de la Société chimique*, séance du 4 novembre 1859. *Répertoire de Chimie pure.* N° de décembre 1859.

Digitized by Google

d'aiguilles d'un rouge de sang, qu'on purifie par un lavage à l'éther et une dissolution dans l'eau bouillante.

Leur analyse conduit à la formule :

$$Fe^2O^3,AzO^5,2C^4H^3O^3,6HO.$$

Ce sel, en dissolution dans l'eau, se décompose à l'ébullition en donnant de l'acide nitrique, de l'acide acétique et de l'oxyde de fer.

En ajoutant au sel précédent un nouvel équivalent d'acide azotique, il se forme des cristaux plus foncés, dont l'analyse ne conduit pas à une formule rationnelle.

En faisant agir l'acide acétique sur l'azotate basique soluble $Fe^2O^3,2AzO^5$, on obtient de petits prismes assez ordinairement disposés en croix, dont la composition se représente par la formule :

$$Fe^2O^3,2AzO^5,C^4H^3O^3,8HO.$$

Le protochlorure de fer cristallisé, dissous dans l'acide acétique et oxydé par l'acide nitrique, fournit, indépendamment d'un sel composé, du perchlorure de fer, suivant l'équation :

$$4FeCl + C^4H^3O^3 + 2AzO^5 = (Fe^2O^3,AzO^5,C^4H^3O^3,HCl) + Fe^2Cl^3 + AzO^2.$$

Sur le fluoride hyponiobique, par **M. H. ROSE** (1).

L'hydrate d'acide hyponiobique se dissout facilement à la température ordinaire dans l'acide fluorhydrique, surtout dans le fumant. Lorsqu'on évapore la solution à sec il se dégage d'abord de l'acide fluorhydrique; puis, lorsqu'on chauffe davantage, des vapeurs blanches de fluoride, et il reste de l'acide hyponiobique jaune à chaud et devenant blanc par le refroidissement.

L'acide calciné ne se dissout pas entièrement dans l'acide fluorhydrique, mais s'y combine en partie. Dans un essai, l'acide hyponiobique a perdu par traitement à l'acide fluorhydrique, calcination et traitement par l'acide sulfurique, 3,32 % de son poids.

L'acide hyponiobique, distillé avec l'acide fluorhydrique dans une cornue de platine, ne se volatilise pas seul; mais lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré, il se produit à la température ordinaire des vapeurs de fluoride hyponiobique qui se décomposent dans l'eau du récipient en donnant de l'acide hyponiobique. Lorsqu'on chauffe, il ne distille plus que de l'acide fluorhydrique.

Le fluoride hyponiobique se combine, comme le fluoride niobique,

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 465. 1859.

Digitized by Google

avec les fluorures métalliques. Toutefois on n'a pas pu obtenir des combinaisons de ces sels doubles avec les fluorhydrates de fluorure de sodium et de potassium.

Le *fluorure d'hyponiobium et de potassium* s'obtient en poudre cristalline, en écailles ou en aiguilles. Séché à 100°, il se dissout dans une très-petite quantité d'eau chaude, mais la solution se trouble au bout de quelques minutes et ne peut être rendue limpide que par l'addition d'une certaine quantité d'acide sulfurique étendu. Lorsque l'excès d'acide sulfurique est chassé, on peut séparer au moyen de l'eau le sulfate de potasse de l'acide hyponiobique.

Ce sel renferme $2KFl, + NbFl^3$.

Le *fluorure d'hyponiobium et de sodium* paraît renfermer :

$$NaFl + NbFl^3,$$

mélangé avec du fluorhydrate de fluorure de sodium et avec du fluorure de sodium.

Sur quelques combinaisons antimoniales, par **M. R. SCHNEIDER** (1).

Le chlorure d'antimoine bouillant dissout le sulfure d'antimoine en poudre fine, et cette dissolution a lieu, lorsque le chlorure est pur d'acide chlorhydrique, sans dégagement d'hydrogène sulfuré. Il faut de 14 à 15 parties de chlorure pour dissoudre une partie de sulfure. Par le refroidissement la solution se prend en une masse cristalline où l'on a pu observer, en décantant une portion du liquide avant sa solidification, des prismes rhomboïdaux.

Ce corps est très-déliquescent; l'eau le décompose avec dépôt d'une poudre jaune clair. En le chauffant longtemps on le dédouble en chlorure d'antimoine, qui se volatilise, et en sulfure noir, qui forme le résidu.

Les analyses conduisent à la formule Sb^4SCl^{11} ou $SbSCl^2,3SbCl^3$.

En traitant le corps précédent par un excès d'alcool absolu, on voit se produire un abondant précipité amorphe jaune orangé, qui, lavé à l'alcool absolu à l'abri de l'air, présente une composition qui répond à la formule $SbClS^2,3SbS^3$.

L'alcool dissout en même temps une grande quantité de chlorure d'antimoine et un peu de sulfure.

L'acide chlorhydrique faible transforme au bout de quelques jours

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 407. 1859.

Digitized by Google

le chlorosulfure précédent en sulfure d'antimoine qui se dépose, et en chlorure d'antimoine qui se dissout.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose à l'ébullition, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Il paraît se produire des corps analogues lorsqu'on précipite partiellement des solutions acides de perchlorure d'antimoine par l'hydrogène sulfuré.

L'oxyde d'antimoine se dissout aussi dans le chlorure bouillant, et donne par le refroidissement une masse cristalline gris perle, qui paraît être le composé $SbOCl^2,3SbCl^3$. L'alcool absolu décompose celui-ci en donnant l'oxychlorure $SbOCl^2,3SbO^3$, qui n'est autre chose que la poudre d'Algaroth.

L'auteur termine en faisant remarquer l'analogie qui existe entre le composé $SbClS^2,3SbS^3$ et la combinaison d'acide arsénieux avec l'acide iodarsénieux, obtenue par M. Williams :

$$AsIO^2,3AsO^3.$$

Il propose de formuler le chlorure et l'iodure basiques de bismuth :

$$BiClO^2 \text{ et } BiIO^2,$$

au lieu de :

$$BiCl^3,2BiO^3 \text{ et } BiI^3,2BiO^3,$$

et de même le chlorosulfure et le chlorosélénure de bismuth :

$$BiClS^2 \text{ et } BiClSe^2,$$

au lieu de :

$$BiCl^3,2BiS^3 \text{ et } BiCl^3,2BiSe^3.$$

Par analogie, il incline à modifier dans le même sens les formules des combinaisons de chlorure, de bromure et d'iodure de mercure avec le sulfure de mercure, combinaisons obtenues par M. H. Rose, par plus tard par l'action partielle de l'hydrogène sulfuré sur les sels de mercure, et l'auteur lui-même, en fondant les chlorure, bromure et iodure de mercure avec le sulfure du même métal. Il propose de changer les formules

$$(HgCl,2HgS)(HgBr,2HgS), \text{ etc.},$$

de ces composés, en :

$$(Hg^3Cl^2S,3HgS)(Hg^3Br^2S,3HgS), \text{ etc.}$$

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Sur la constitution de la triphylline de Bodenmais, par **M. G. C. WITTSTEIN** (1).
Sur la triphylline de Bodenmais, par **M. F. OESTEN** (2).

M. Wittstein rappelle qu'il a déjà montré, avant le travail de M. Œsten (3), que la formule de la triphylline est $3RO,PhO^5$. Il a de plus trouvé que ce minéral renferme une petite proportion de peroxyde de fer (4).

M. Œsten répond que les parties bleues analysées par M. Wittstein sont altérées et doivent en effet renfermer du peroxyde de fer. Il a eu soin de n'employer pour son analyse que des fragments d'un gris verdâtre clair, presque blancs, et ceux-ci n'ont plus donné trace de sesquioxyde de fer.

Réponse aux objections de M. Blum, relatives à la nature paramorphique du spreustein, etc., par **M. Th. SCHEERER** (5).

M. Scheerer n'admet pas que la forme cristalline du spreustein puisse être confondue, comme l'avance M. Blum (6), avec celle de l'oligoclase, les écarts entre les angles de ces deux substances étant trop considérables.

Ce qui contribue à l'affermir dans son opinion sur la nature paramorphique de ces cristaux, c'est la présence dans leur intérieur de fragments de feldspath, d'amphibole, de thorite, etc., qui ne paraissent avoir subi aucune altération, tandis que, d'après M. Blum, l'enveloppe d'oligoclase aurait été transformée en mésotype.

L'auteur a reconnu que le spreustein doit sa couleur brunâtre à son mélange avec une substance qui peut être séparée par digestion avec l'acide azotique étendu, à la température ordinaire. La poudre qui reste est insoluble dans les acides azotique et chlorhydrique, mais dé-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* T. CVIII, p. 511. 1859. N° 11.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 647. 1859. N° 12.

(3) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 551.

(4) *Vierteljahrschrift für praktische Pharmacie*, T. I, p. 506.

(5) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 416. 1859. N° 11.

(6) *Répertoire de Chimie pure,* T. I, p. 130.

Digitized by Google

composable par l'ébullition avec l'acide sulfurique concentré. L'auteur l'a trouvée composée de :

Silice	1,58	0,82
Alumine	76,75	82,56
Peroxyde de fer	6,77	1,52
Eau	14,70	15,00
	99,80	99,90

Il la regarde comme du diaspore.

Sur la rhodizite ou borate de chaux, par **M. W. KLETZINSKY** (1).

Sous le nom de rhodizite on connaît depuis longtemps un minéral provenant principalement de Mursinsk (Sibérie), minéral formé par du borate de chaux et appartenant au genre boracite. Récemment l'auteur a reçu, sous le nom de rhodizite, un minéral provenant de la côte occidentale d'Afrique. Ce dernier minéral présente de notables différences de composition d'avec la rhodizite de Sibérie. Comme il est très-abondant, il paraît destiné à jouer prochainement un rôle important dans l'industrie. Il se présente en rognons de diverse grandeur, arrondis et peu compactes. Leur cassure est fibreuse et d'un blanc éclatant. La dureté de ce minéral est comprise entre 1 et 2. Sa densité est de 1,9212. Pulvérisé, il se dissout partiellement dans l'eau, complétement dans l'acide acétique. La solution aqueuse offre une réaction alcaline.

Le minéral renferme :

Analyse.		Composition immédiate.	
Acide borique	36,91	Borate de chaux $CaO,BO^3 + 2aq$	40,96
Chlore	1,33	Borax $NaO,2BO^3 + 10aq$	52,91
Acide sulfurique	0,50	Chlorure de sodium	2,20
Chaux	14,02	Sulfate de soude avec traces de sulfate de magnésie	0,88
Soude	10,13	Eau	3,05
Eau	37,40		
	100,29		100,00

L'auteur propose pour ce minéral le nom de *tinkalzite*.

(1) *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., T. IV, p. 870. Novembre 1859. Et *Polytechnisches Centralblatt*, 1859, p. 1384.

Digitized by Google

CHIMIE ANALYTIQUE

Mémoire sur la séparation et le dosage de l'acide phosphorique en présence des bases, par **M. G. CHANCEL** (1).

La méthode proposée par l'auteur est fondée sur l'insolubilité du phosphate d'argent $3AgO,PhO^5$ dans une liqueur neutre.

La neutralité de la liqueur s'obtient au moyen du carbonate d'argent, qui offre l'avantage de ne pas introduire dans la solution d'autres principes fixes que ceux qu'elle contient déjà. M. Chancel opère de la manière suivante :

La substance à analyser est dissoute dans une quantité d'acide nitrique aussi faible que possible, et la solution est étendue d'eau. La liqueur limpide est additionnée d'une quantité suffisante de nitrate d'argent, puis d'un léger excès de carbonate d'argent. Il est essentiel d'opérer à froid quand la substance contient des métaux tels que le manganèse, qui se précipiteraient à chaud.

Après quelques instants l'acide phosphorique se sépare à l'état de phosphate jaune d'argent, qui se rassemble en laissant la liqueur limpide. La précipitation est complète dès que le liquide ne rougit plus le papier bleu de tournesol; on recueille alors le précipité sur un filtre et on le lave avec soin. On crève le filtre avec un fil de platine, on fait tomber toute la matière dans une fiole, et on dissout à froid le précipité dans une petite quantité d'acide nitrique. On précipite l'argent au moyen de l'acide chlorhydrique et on filtre. On sursature la liqueur par l'ammoniaque et on précipite l'acide phosphorique par une solution ammoniacale de sulfate de magnésie, comme à l'ordinaire.

Ce mode de séparation convient particulièrement quand l'acide phosphorique est en présence de bases puissantes. Lorsque la substance soumise à l'analyse contient de l'alumine et du sesquioxyde de fer, le carbonate d'argent les précipite complétement, et on les retrouve dans le précipité de phosphate d'argent.

Influence des corps gras sur la solubilité de l'acide arsénieux. par **M. BLONDLOT** (2).

Un grand nombre d'expériences ont montré à l'auteur qu'il suffit que l'acide arsénieux solide ait eu le moindre contact avec un corps

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 997. Décembre 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 165. Janvier 1860.

Digitized by Google

gras pour que sa solubilité dans les divers liquides soit réduite à un quinzième ou à un vingtième de ce quelle est dans les conditions ordinaires.

On s'en assure aisément en dosant à l'aide de l'empois et de la teinture d'iode la proportion d'acide arsénieux dissous.

Recherche et dosage de l'oxyde cuivreux en présence de l'oxyde cuivrique, par **M. H. SCHIFF** (1).

Dans les expériences que l'on fait pour rechercher la présence de substances organiques réductibles au moyen de la liqueur cupro-potassique, il peut arriver qu'il y ait réduction de l'oxyde cuivrique sans précipitation de l'oxyde cuivreux. Pour reconnaître celui-ci, M. Babo a proposé d'aciduler la liqueur et de la traiter par le cyanure jaune et par le cyanure rouge. Ces réactifs ne peuvent servir que dans le cas où la liqueur renferme uniquement soit du chlorure cuivreux, soit du chlorure cuivrique.

L'acide chromique, l'acide tungstique et le molybdate d'ammoniaque sont très-propres à indiquer, dans les circonstances dont il s'agit, la présence du protoxyde de cuivre. L'acide chromique n'est réduit qu'à chaud par les solutions très-étendues, aussi l'emploi des deux autres réactifs, surtout du dernier, est-il préférable. L'acide tungstique verdit par les moindres traces de protoxyde de cuivre, et avec le molybdate d'ammoniaque il se produit une coloration bleue facilement appréciable.

On obtient aussi de bons résultats soit qualitatifs, soit même quantitatifs, par l'emploi du perchlorure de fer, qui est immédiatement réduit par le protochlorure de cuivre et ne colore plus en rouge le sulfocyanure de potassium. Un mélange de sulfocyanure de potassium et de perchlorure de fer est même décoloré par le protochlorure de cuivre. Mais ce réactif ne peut, pas plus que l'acide chromique, servir en présence de substances albuminoïdes, qui réduisent l'acide chromique et qui sont précipitées par le perchlorure de fer.

On peut, dans ce cas, avoir recours à l'acide iodique; l'acide iodique est réduit par les sels de protoxyde de cuivre avec mise en liberté d'iode. En ajoutant à la liqueur neutre ou acide qui renferme du protoxyde de cuivre de l'empois d'amidon et de l'acide iodique, sans agiter, on voit apparaître une coloration bleue. L'agitation fait souvent disparaître la coloration, par suite de la formation d'iodure de cuivre.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 372. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Décembre 1859.

Digitized by Google

En versant avec précaution une couche d'acide iodique sur une liqueur renfermant très-peu de protoxyde de cuivre et de l'amidon, on voit se produire à la surface de contact des deux liquides une coloration violette, indice d'une réduction de l'acide iodique.

CHIMIE ORGANIQUE

Études sur la composition de quelques essences, par M. A. LALLEMAND (1).

Nous avons déjà indiqué sommairement (2) les conclusions de ce travail; nous complétons aujourd'hui notre premier extrait en communiquant les résultats contenus dans le mémoire détaillé de l'auteur.

1° *Huile du Dryabalanops camphora* (Ile de Sumatra). — Cette essence a été obtenue en faisant bouillir avec de l'eau les différentes parties de l'arbre.

Elle est visqueuse, rougeâtre, d'une odeur forte et balsamique; elle dévie le plan de polarisation vers la droite. Soumise à la distillation, elle fournit trois produits; les deux premiers sont liquides et présentent la même composition centésimale que l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$; le troisième est une résine.

Le premier est peu abondant; il bout à 180° et présente alors une densité de 0,86 à 15°. Il est dextrogyre; son point d'ébullition n'est pas constant et s'élève jusqu'à 190°; en même temps la densité augmente et le pouvoir actif diminue.

Il se combine avec l'acide chlorhydrique pour donner un chlorhydrate solide $C^{20}H^{16},HCl$, qui, sauf le pouvoir rotatoire, possède les propriétés de celui de l'essence de térébenthine.

Le second produit est un liquide visqueux, un peu soluble dans l'alcool absolu, bouillant à 255°. Il se résinifie rapidement à l'air.

Son point d'ébullition n'est pas constant; il s'élève graduellement de 255 à 270°; la majeure partie distille à 260°. Sa densité, prise à 20°, s'élève en même temps de 0,90 à 0,921. Le pouvoir rotatoire subit des modifications correspondantes. Les parties les plus volatiles sont faiblement lévogyres. Le sens de la rotation change bientôt et va croissant jusque vers 265°; il diminue ensuite, et le carbure qui passe à

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LVII, p. 404. Décembre 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 598.

Digitized by Google

270° est inactif. Les déviations observées sont très-faibles dans tous les cas. La composition chimique ne varie pas. Ce carbure fournit un chlorhydrate cristallisé en prismes incolores, doués d'un grand éclat, et très-peu solubles dans l'éther; la composition de ce chlorhydrate se représente par la formule $C^{30}H^{26}Cl^2$.

Cette composition est identique à celle du bichlorhydrate d'essence de cubèbe; mais il existe une différence entre les deux produits : le camphre de l'essence de cubèbe est fort soluble dans l'alcool et fusible à 131°; celui de l'huile de dryabalanops est peu soluble dans l'alcool et fond à 125°. Ce chlorhydrate, dissous dans l'alcool éthéré, est toujours lévogyre, alors qu'il est le plus souvent préparé avec un carbure dextrogyre ou inactif; l'oxyde de plomb, l'oxyde de mercure, la solution alcoolique de potasse, régénèrent l'hydrocarbure avec toutes ses propriétés; celui-ci bout à 260°; sa densité est de 0,90 à 25°. Il se combine de nouveau à l'acide chlorhydrique pour former le même chlorhydrate; cet hydrocarbure dévie toujours vers la gauche, comme le chlorhydrate qui le fournit, de sorte qu'il faut admettre que l'acide chlorhydrique a modifié moléculairement le carbure primitif.

Quant à la résine, elle est rouge et cassante; elle se ramollit à 100° et reste liquide à une température supérieure à ce point; elle est dextrogyre; elle ne se combine pas aux bases comme la colophane.

2° *Huile de camphre*, extraite du *Laurus camphora*. — Elle commence à bouillir à 180°, mais la température s'élève à 205° (point d'ébullition du camphre), et y reste stationnaire. Ce qui passe à cette température est du camphre; quant au premier produit, il présente une grande ressemblance avec l'essence de citron, et il fournit un chlorhydrate $C^{20}H^{18}Cl^2$, cristallisé en paillettes nacrées, fusible à 42°, et qui paraît moléculairement identique au bichlorhydrate d'essence de citron. D'après ce qui précède, l'huile de camphre est donc un mélange de camphre et d'un hydrocarbure $C^{20}H^{16}$, comme Gerhardt l'avait soupçonné.

3° *Essence de romarin*. — Elle possède un pouvoir dextrogyre assez élevé. Par distillation elle donne un hydrocarbure bouillant à 165° et lévogyre. Celui-ci fournit un chlorhydrate solide qui paraît identique à celui de l'essence de térébenthine. Ce carbure absorbe rapidement l'oxygène humide sous l'influence de la lumière solaire, et fournit des cristaux d'hydrate semblables à ceux qu'on obtient dans les mêmes circonstances avec l'essence de térébenthine. Lorsque l'action de l'oxygène continue, ces cristaux se changent en un acide brun soluble dans l'eau.

La partie la moins volatile de cette essence bout de 200 à 210°. Soumise à un froid un peu vif, elle dépose du camphre du Japon, qui ne

Digitized by Google

diffère du camphre commercial que par un pouvoir dextrogyre moins élevé; il n'est que les deux tiers environ de celui du camphre ordinaire.

4° *Essence d'aspic.* — C'est un mélange semblable au précédent; l'hydrocarbure est moins fluide, il est dextrogyre, il bout à 175°; il donne naissance par son action sur l'acide chlorhydrique à de petites quantités de chlorhydrate solide identique à celui de l'essence de térébenthine. La partie qui distille vers 205° est du camphre du Japon.

5° *Essence de lavande.* — Son odeur est plus vive et plus suave que celle de l'essence d'aspic. L'essence de lavande diffère de celle-ci par sa composition. L'hydrocarbure qu'elle contient s'y trouve dans un état moléculaire semblable à celui que provoque avec tant d'énergie l'action de l'acide sulfurique ou du fluorure de bore sur toutes les modifications isomériques de la molécule $C^{20}H^{16}$: ainsi son point d'ébullition s'élève vers 210°. Sa densité est plus grande et son chlorhydrate est liquide.

Cette essence contient en outre de l'acide acétique et très-probablement de l'acide valérique.

L'hydrocarbure de cette essence est toujours lévogyre comme l'essence elle-même.

Sur un nouveau mode de substitution et sur la formation des acides iodobenzoïque, iodotoluique et iodanisique, par **M. P. GRIESS** (1).

L'auteur a signalé antérieurement l'existence d'une nouvelle classe d'acides azotés qui se forment par l'action de l'acide nitreux sur les acides amidés du groupe benzoïque (2). Ainsi, en traitant l'acide benzamique (amidobenzoïque) par le gaz nitreux, il a obtenu un acide renfermant $\left.\begin{matrix} C^{14}H^{4}Az^{2}O^{4} \\ C^{14}H^{5}(AzH^{2})O^{4} \end{matrix}\right\} = C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8}$ (3), qui se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{2 éq. d'acide benzamique.}}{C^{28}H^{14}Az^{2}O^{8}} + AzO^{3} = 3HO + \underset{\text{Nouvelle matière.}}{C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8}}$$

M. Griess fait connaître aujourd'hui l'action des agents chimiques, et en particulier celle des acides, sur le nouvel acide azoté. Traité par l'a-

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 900. Décembre 1859.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 337.
(3) *Loc. cit.*, p. 338.

Digitized by Google

cide chlorhydrique concentré, cet acide s'échauffe en dégageant de l'azote; l'addition de l'eau au liquide évaporé sépare des flocons rougeâtres qui, par une simple cristallisation dans l'alcool, fournissent de l'acide chlorobenzoïque. En continuant l'évaporation on obtient l'hydrochlorate de l'acide amidé :

$$\underset{\text{Acide azoté.}}{C^{28}H^{11}Az^3O^8} + H^2Cl^2 = \underset{\text{Chlorhydrate d'acide benzamique.}}{C^{14}H^7AzO^4,HCl} + \underset{\text{Acide chlorobenzoïque.}}{C^{14}(H^5Cl)O^4} + Az^2.$$

M. Griess représente la constitution de l'acide azoté dont il s'agit par l'une ou l'autre des formules rationnelles suivantes :

$$\left[C^{14}\left\{\begin{matrix}H^3\\Az^2\end{matrix}\right\}O^2\right]\left[C^{14}\left\{\begin{matrix}H^4\\H^2Az\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\H^2\end{matrix}\right]\Bigg\}O^4$$

dérivée du type $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

ou

$$\left[(C^{14}H^4O^2)''^2HAz'''Az^2\right]''\left.\begin{matrix}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$$

dérivée du type hydrate de diammonium $\left.\begin{matrix}H^8Az^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

Acide iodobenzoïque $C^{14}(H^5I)O^4$. — On l'obtient en traitant l'acide azoté de la série benzoïque ($C^{28}H^{11}Az^3O^8$, voir plus haut) par l'acide iodhydrique; il est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout en fortes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en paillettes allongées. Traité par l'acide nitrique fumant, il se change en acide nitroiodobenzoïque; son sel d'argent constitue un précipité blanc amorphe.

Acide iodotoluique $C^{16}(H^7IO)^4$ — Cet acide se forme avec le dérivé azoté de la série toluique, comme l'acide iodobenzoïque avec l'acide azoté dérivé de l'acide benzamique.

$$\underset{\text{Acide azoté de la série toluique.}}{C^{32}H^{15}Az^3O^8} + 2HI = \underset{\text{Acide iodotoluique.}}{C^{16}(H^7I)O^4} + \underset{\text{Iodhydrate de l'acide toluamique.}}{C^{16}H^9AzO^4,HI} + 2Az$$

Paillettes nacrées, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Acide iodanisique $C^{16}(H^7I)O^6$.— Son mode de formation est le même que celui des précédents; il cristallise en fines aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Digitized by Google

Éthers composés du glycol, par M. LOURENÇO (1).

Éthers composés à un seul radical acide. — On les obtient avec facilité en chauffant vers 200° des quantités équivalentes d'acide et de glycol dans un tube scellé. Ils prennent naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^4\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^4\\ \mathrm{R}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2 + \mathrm{H}^2\mathrm{O}$$

Glycol monoacétique $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^4\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2$. — On a chauffé pendant un jour vers 200° des quantités équivalentes de glycol et d'acide acétique, on a recueilli les produits qui passent au-dessus de 180°, et on a constaté que le liquide bouillant de 180 à 184° offrait la composition et les propriétés du glycol monoacétique obtenu par M. Atkinson par un autre procédé.

Glycol monobutyrique $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^4\\ \mathrm{C}^4\mathrm{H}^7\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2$. — Il bout vers 220°; c'est un liquide incolore, huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, exhalant une odeur assez prononcée d'acide butyrique.

Glycol monovalérique $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^4\\ \mathrm{C}^5\mathrm{H}^9\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2$. — Incolore, huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il bout vers 240°; il possède une odeur qui rappelle celle de l'acide valérique.

L'acide benzoïque se comporte d'une manière différente : traité par un excès de glycol, il donne du glycol dibenzoïque.

Ethers à deux radicaux du même acide. — Les éthers de cette espèce, déjà obtenus par M. Wurtz, se forment par l'action d'un excès d'acide sur le glycol ou sur l'éther à un seul radical du même acide.

La réaction se fait plus difficilement que la précédente.

Ont été obtenus par ce moyen le glycol diacétique et le suivant :

Glycol divalérique $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^4\\ 2\mathrm{C}^5\mathrm{H}^9\mathrm{O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2$. — C'est un liquide bouillant vers 255°, huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Éthers mixtes. — Ils se forment par le procédé indiqué plus haut, c'est-à-dire en traitant un éther du glycol à un seul radical d'acide par un autre acide.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 91. Janvier 1860. Et *Bulletin de la Société chimique*, séance du 25 novembre 1859, p. 90.

Digitized by Google

L'équation suivante représente cette réaction :

$$\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^4\\ \text{R}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}^2 + \left.\begin{matrix}\text{R}'\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} = \left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^4\\ \text{R}\\ \text{R}'\end{matrix}\right\}\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$$

Ont été préparés de cette manière le glycol acétobutyrique, obtenu déjà par M. Simpson, et le glycol acétovalérique qui renferme :

$$\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^4\\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\ \text{C}^5\text{H}^9\text{O}\end{matrix}\right\}\text{O}^2$$

Ce dernier composé constitue un liquide huileux, incolore, neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool, bouillant vers 230°.

Ces éthers distillent sans altération. Ils subissent par l'action de l'eau une décomposition analogue à celle des éthers composés de l'alcool ordinaire et de la glycérine. Ils se dédoublent dans cette circonstance en acides et en glycols, ou en composés intermédiaires.

La décomposition partielle des éthers par l'eau se fait même à la température ordinaire; mais leur saponification complète par l'eau est difficile. C'est pour cette raison que M. Wurtz traite les glycols acétiques par la baryte.

Ce fait de la saponification partielle par l'eau des éthers composés du glycol explique la formation du glycol monoacétique par l'action du bromure d'éthylène sur l'acétate de potasse en dissolution dans l'alcool à 80° (méthode Atkinson). Le diacétate formé suivant l'équation :

$$2\left[\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\ \text{K}\end{matrix}\right\}\text{O}\right] + \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2 = \left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^4\\ (\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2 + 2\text{KBr}$$

se décompose partiellement par l'action de l'eau, en donnant du monoacétate et de l'acide acétique.

Action des chlorures organiques monobasiques sur le glycol et ses éthers composés, par **M. LOURENÇO** (1).

Les chlorures d'acétyle et de butyryle réagissent avec une grande énergie sur le glycol à la température ordinaire; si l'on mélange les deux substances dans un tube refroidi, on peut le sceller à la lampe avant que la réaction ait commencé.

Le chlorure d'acétyle chauffé quelques heures au bain-marie, avec le glycol, donne de l'eau et un chlorure plus lourd que l'eau, possé-

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 188. Janvier 1860. Et *Bulletin de la Société chimique*, séance du 25 novembre 1859, p. 95.

Digitized by Google

dant les propriétés du glycol acétochlorhydrique de M. Simpson (1).

$$\underset{\text{Glycol acétochlorhydrique.}}{C^4H^7O^2Cl} = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}$$

Les deux phases de la réaction peuvent être exprimées par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Glycol.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2(C^2H^3O,Cl)} = \underset{\text{Glycol acétochlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + HCl$$

$$HCl + \underset{\text{Glycol.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{Glycol acétochlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}} + H^4O^2$$

Si on laisse la réaction s'opérer à la température ordinaire avant de fermer le tube, on obtient en outre du glycol monoacétique

$$\underset{\text{Glycol.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2} + C^2H^4O^2 = \underset{\text{Glycol monoacétique.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}O^2} + H^2O$$

Les éthers du glycol à un seul radical d'acide, traités par un chlorure du même radical ou d'un autre, donnent naissance à un autre éther à deux radicaux du même acide ou d'acides différents, à un chlorure de la forme $\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \\ Cl \end{matrix}\right\}O$ et à de l'eau.

Ces réactions sont exprimées par les équations suivantes :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \\ H \end{matrix}\right\}O^2 + R'Cl = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \\ Cl \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \\ H \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ R \\ R' \end{matrix}\right\}O^2 + H^4O^2$$

Sur deux nouvelles séries d'acides organiques, par M. **HEINTZ** (2).

On sait que le monochloracétate de potasse, soumis à l'ébullition avec l'eau, se convertit en chlorure de potassium et en acide glyco-

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 468.

(2) *Monatsbericht der Koeniglichen Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.* Août 1859, p. 554.

Digitized by Google

lique (1). M. Heintz a essayé de former l'acide lactique en traitant l'acide monochloracétique par le méthylate de soude. La réaction s'accomplit dans le sens indiqué par la théorie; mais l'acide qui se forme diffère à la fois de l'acide lactique et de l'acide sarcolactique, quoiqu'il possède la même composition. M. Heintz le nomme *acide méthoxacétique.* Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Acide monochlor-acétique.}}{C^4H^3ClO^4} + \underset{\text{Méthylate de soude.}}{2C^2H^3NaO^2} = \underset{\text{Méthoxacétate de soude.}}{C^4H^2(C^2H^3)NaO^6} + \underset{\text{Esprit de bois.}}{C^2H^4O^2} + NaCl$$

En évaporant la solution aqueuse du méthoxacétate de soude avec du sulfate de zinc et en épuisant le résidu par l'alcool, on dissout du méthoxacétate de zinc. Ce dernier sel cristallise du sein de la solution aqueuse en grands et beaux cristaux qui renferment

$$C^6H^5O^5,ZnO + 2HO.$$

La solution de ce sel, décomposée par l'hydrogène sulfuré, ayant été soumise à la distillation, le thermomètre s'est élevé peu à peu à 198°, point où l'acide méthoxacétique a paru sous la forme d'un liquide incolore, acide, doué d'une odeur analogue à celle de l'acide acétique.

Le méthoxacétate de baryte, plus soluble dans l'eau que le sel de zinc, renferme $C^6H^5O^5,BaO$.

Cet acide pourrait constituer l'acide méthylglycolique $\left.\begin{matrix}C^4H^2O^2\\C^2H^3,H\end{matrix}\right\}O^4$. L'auteur rejette cette opinion, par la raison que l'acide en question, soumis à l'ébullition avec un excès de solution alcoolique de soude, n'a point fourni du glycolate. Il exprime la constitution de l'acide méthoxacétique par la formule $\left.\begin{matrix}C^6H^5O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2$

En faisant réagir l'éthylate de soude sur l'acide monochloracétique, M. Heintz a obtenu l'acide *ethoxacétique* $C^8H^8O^6$.

De même les acides *amoxacétique* $C^{14}H^{14}O^6$ et *phénoxacétique* se sont formés par l'action de l'amylate et du phénylate de soude sur l'acide monochloracétique.

Lorsqu'on chauffe les sels de soude d'acides organiques avec l'acide monochloracétique, il se forme du chlorure de sodium et sans doute de nouveaux produits organiques.

Toutes ces réactions sont intéressantes, et l'auteur se propose d'en faire l'objet d'une étude approfondie.

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LII, p. 215 et T. LIII, p. 495.

Digitized by Google

Recherches sur les bases diatomiques à azote et phosphore,
par **M. A. W. HOFMANN** (1).

L'auteur a montré précédemment (2) que le dibromure d'éthylène est capable de fixer 1 ou 2 molécules de triéthylphosphine pour donner naissance, dans la première phase de la réaction, à un bromure monoatomique :

$$[(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3P]'Br.$$

Celui-ci, sous l'influence d'un excès de triéthylphosphine, produit, dans la seconde phase, le dibromure d'un métal diatomique :

$$[(C^4H^4)''(C^4H^5)^6P^2]''Br^2.$$

Dans ce nouveau travail l'auteur annonce l'existence d'un très-grand nombre de bases diatomiques qu'il a obtenues par l'action du bromure monoatomique précédent sur les monophosphines autres que la triéthylphosphine et même sur les monamines.

Action de la triméthylphosphine sur le bromure monoatomique.

En soumettant une solution alcoolique de bromure monoatomique à l'action de la triméthylphosphine, on observe une réaction très-prononcée ; le liquide s'échauffe et fournit par l'évaporation un sel déliquescent formé par l'union des deux substances : c'est le dibromure d'un diphosphonium contenant 1 molécule d'éthylène, 3 molécules de méthyle et 3 molécules d'éthyle :

$$[(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3P]Br + (C^2H^3)^3P = [(C^4H^4)''(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3P^2]''Br^2.$$

Traité par l'oxyde d'argent, ce bromure fournit un liquide très-caustique, renfermant la base libre :

$$\left.[(C^4H^4)''(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3P^2]''\atop H^2\right\}O^4.$$

Transformée en chlorure, elle donne par le dichlorure de platine un précipité jaune pâle dont la composition est :

$$[(C^4H^4)''(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3P^2]''Cl^2,2PtCl^2.$$

Action de l'ammoniaque sur le bromure monoatomique.

En présence de l'alcool, le bromure monoatomique est vivement attaqué par l'ammoniaque ; le dibromure qui se forme, traité par l'oxyde d'argent, fournit l'oxyde correspondant, qui est un liquide très-caustique.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p 880. Décmbre 1859.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 116.

Digitized by Google

Le bromure et le chlorure étant déliquescents, on a fixé la composition de ces corps par l'analyse du sel de platine, qui renferme :

$$[(C^4H^4)''(C^4H^5)^3H^3AzP]''Cl^2,2PtCl^2$$

L'azote remplace en partie le phosphore dans ces composés.

Action de la méthylamine, de la triméthylamine et de l'éthylamine sur le bromure monoatomique.

Il se forme des dibromures cristallins, mais déliquescents, correspondant aux précédents, savoir :

$$\begin{array}{l}[(C^4H^4)''(C^2H^3)\ (C^4H^5)^3H^2AzP]''Br^2\\ [(C^4H^4)''(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3\ \ AzP]''Br^2\\ [(C^4H^4)''\qquad\ (C^4H^5)^4H^2AzP]''Br^2\end{array}$$

Ces bromures se changent, sous l'influence de l'oxyde d'argent, en oxydes très-stables, très-caustiques, très-solubles, se séparant par l'évaporation de la solution aqueuse à l'état de liquides huileux. Toutes ces bases diatomiques sont remarquables par la beauté de leurs sels de platine et de leurs sels d'or, qui se déposent en aiguilles magnifiques de leurs dissolutions dans l'eau chaude.

La triéthylphosphine est facilement attaquée par les homologues et les congénères du dibromure d'éthylène.

Action du diiodure de méthylène sur la triéthylphosphine.

Les deux corps réagissent l'un sur l'autre avec dégagement de chaleur; il se forme deux iodures bien cristallisés en aiguilles, qu'on sépare en les traitant par l'alcool absolu.

Le premier, difficilement soluble dans ce liquide, est un sel monoatomique

$$[(C^2H^2I)(C^4H^5)^3P]I,$$

qui, traité par l'oxyde d'argent à la température ordinaire, donne la base libre

$$[(C^2H^2I)(C^4H^5)^3P\}_{H\}}O^2$$

Le sel de platine est cristallisé, peu soluble dans l'eau froide, et se dépose par le refroidissement d'une dissolution bouillante.

Le second iodure est cristallisé en aiguilles et renferme :

$$[(C^2H^3O^2)(C^4H^5)^3P]I$$

Le traitement par l'oxyde d'argent le transforme en oxyde; le sel de platine cristallise en octaèdres d'un jaune foncé.

Digitized by Google

Action de la triméthylamine et de la triéthylamine sur le dibromure d'éthylène et le diiodure de méthylène.

L'action réciproque de ces corps a fourni les deux bromures monoatomiques :

$$[(C^4H^4Br)(C^2H^3)^3Az]Br$$
$$[(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Az]Br$$

Mais on a vainement essayé de transformer ces corps en combinaisons diatomiques; traités par l'ammoniaque ou par des monamines, ces bromures monoatomiques perdent le brome latent à l'état d'acide bromhydrique et se transforment en combinaisons vinyliques; il en résulte les bromures de triméthyl-vinyl-ammonium et de triéthyl-vinyl-ammonium.

$$[(C^2H^3)^3(C^4H^3)Az]Br$$
$$[(C^4H^5)^3(C^4H^3)Az]Br$$

Le dichlorure d'éthylène se comporte de même avec la triméthylamine; au contraire la triéthylamine, traitée par le dichlorure, donne naissance à de nouveaux corps.

Le diiodure de méthylène ne fournit pas davantage les composés diatomiques correspondant aux bromures monoatomiques précédents; ce sel donne avec la triméthylamine un iodure cristallisé en aiguilles :

$$[(C^2H^2I)(C^2H^3)^3Az]I$$

L'oxyde d'argent transforme ce composé en base libre,

$$[(C^2H^2I)(C^2H^3)^3Az]\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O^2$$

laquelle, par une ébullition prolongée, finit par se transformer en oxyde :

$$[(C^2H^3O^2)(C^2H^3)^3Az]\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O^2$$

La première donne un sel de platine cristallisé en tables; le sel de platine de la seconde s'obtient en grands octaèdres.

Les sels diatomiques que l'auteur a vainement essayé de former dans les expériences précédentes s'obtiennent en faisant réagir les iodures d'éthyle et de méthyle sur les diamines éthyléniques.

On a formé par ce moyen les diiodures bien cristallisés :

$$[(C^4H^4)''(C^4H^5)^6Az^2]''I^2$$
$$[(C^4H^4)''^2(C^4H^5)^4Az^2]''I^2$$
$$[(C^4H^4)''(C^2H^3)^6Az^2]''I^2$$
$$[(C^4H^4)''^2(C^2H^3)^4Az^2]''I^2$$

Ces sels se transforment par l'oxyde d'argent en bases très-causti-

Digitized by Google

ques, très-solubles, semblables aux termes des séries correspondantes du phosphore.

Les sels platiniques de ces bases sont bien définis, difficilement solubles dans l'eau; ils cristallisent en prismes que très-souvent on ne peut distinguer des sels correspondants renfermant du phosphore.

En résumé, toutes ces bases appartiennent au type $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$.

Bases diphosphoniques $[R''R^6P^2]''\left.\begin{matrix}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

Bases diammoniques $[R''R^6Az^2]''\left.\begin{matrix}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

Bases intermédiaires $[R''R^6AzP]''\left.\begin{matrix}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

La triéthylarsine et la triéthylstilbine attaquent vivement le bromure monoatomique de la série du phosphore qui a servi de point de départ à ces recherches.

Recherches sur les bases phosphorées, par **M. A. W. HOFMANN** (1).

L'auteur s'est proposé d'étudier l'action de la triéthylphosphine sur les chlorures, bromures et iodures triatomiques. Il a choisi surtout le chloroforme, le bromoforme, et l'iodoforme comme les termes les plus accessibles du groupe triatomique.

1° *Action de l'iodoforme sur la triéthylphosphine.* — Les deux corps se combinent énergiquement à la température ordinaire. Pour éviter l'inflammation de la base phosphorée, il ne faut opérer qu'avec de petites quantités de matière à la fois.

Si l'on ajoute peu à peu des cristaux d'iodoforme à la triéthylphosphine, on obtient une masse visqueuse d'un jaune clair. Traitée par l'alcool, elle se transforme en une matière blanche cristallisée, soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, et qui, purifiée par solution dans l'alcool bouillant, présente la composition : $C^{38}H^{46}P^3I^3$.

Ce corps prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Triéthyl-phosphine.}}{3(C^{12}H^{15}P)} + \underset{\text{Iodoforme.}}{C^2HI^3} = \underset{\text{Nouveau corps.}}{C^{38}H^{46}P^3I^3}.$$

Il peut être considéré comme le triiodure d'un triphosphonium correspondant à trois molécules de chlorure d'ammonium :

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 928. Décembre 1859.

Digitized by Google

$$(C^{38}H^{46}P^3)'''I^3 = \left[\begin{matrix}(C^2H)''' \\ (C^4H^5)^3 \\ (C^4H^5)^3 \\ (C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}P^3\Big]I^3$$

La solution de ce triiodure est précipitée par l'iodure de zinc. Le précipité blanc cristallisé est difficilement soluble dans l'eau et paraît se décomposer légèrement par une seconde cristallisation; sa composition est exprimée par la formule $(C^{38}H^{46}P^3)'''I^3,3ZnI$.

Traité par les sels d'argent, il fournit les sels triatomiques correspondants; il donne avec le dichlorure de platine un précipité jaune pâle, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique; par le refroidissement, il se dépose des paillettes rectangulaires qui renferment : $(C^{38}H^{46}P^3)'''Cl^3,3PtCl^2$.

L'iodure triatomique est promptement attaqué par l'oxyde d'argent; il se forme de l'iodure argentique et une solution très-caustique d'une base fixe; celle-ci n'appartient plus à la même série; l'oxyde d'argent a altéré profondément le système primitif. L'acide iodhydrique ne reproduit plus le sel triatomique, difficilement soluble dans l'alcool; au contraire, en évaporant la solution, on obtient un résidu cristallin qu'on sépare facilement en une matière visqueuse, très-déliquescente, et en un iodure cristallisant en aiguilles magnifiques, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'analyse de cet iodure a conduit aux rapports :

$$[C^{14}H^{18}P]I = \left[\begin{matrix}C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5\end{matrix}\right\}P\Big]I$$

C'est en effet l'iodure de méthyltriéthylphosphonium, découvert antérieurement par MM. Cahours et Hofmann. La solution alcaline obtenue par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure primitif, et saturée par l'acide chlorhydrique, ne donne plus avec le dichlorure de platine le même sel; il se dépose par la concentration des octaèdres bien définis, d'un orangé foncé, et renfermant :

$$(C^{14}H^{18}P)Cl,PtCl^2 = \left[\begin{matrix}C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5\end{matrix}\right\}P\Big]Cl,PtCl^2$$

L'hydrate de méthyltriéthylphosphonium n'est pas le seul produit de la métamorphose du triiodure de triphosphonium sous l'influence de l'oxyde d'argent; il est accompagné d'une matière visqueuse déliquescente. Cette substance est le dioxyde de triéthylphosphine, qu'on reconnaît facilement en évaporant la solution de l'oxyde de méthyl-

Digitized by Google

triéthylphosphonium et en y ajoutant de la potasse; il se sépare des gouttes oléagineuses qui disparaissent par l'addition de l'eau.

L'action de l'oxyde d'argent sur le triiodure de triphosphonium s'exprime par l'équation suivante :

$$\left[\begin{matrix}(C^2H)''' \\ (C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}P^3\left.\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right]^{'''}\left[\begin{matrix}(C^4H^5)^3 \\ (C^4H^5)^3\end{matrix}\right]I^3 + 3AgO + 3HO = 3AgI + \left[\begin{matrix}C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5\end{matrix}\right\}P\left.\begin{matrix}\\ \\ \\ \\ H\end{matrix}\right]\Bigg\}O^2 + 2\left(\begin{matrix}C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5\end{matrix}\right\}PO^2\Bigg)$$

Le chloroforme et le bromoforme agissent d'une manière semblable sur la triéthylphosphine.

Cette même base, traitée à la température ordinaire par le tribromure d'allyle, se prend en masse.

Ces réactions s'étendent aux corps tétratomiques. Le chlorure de carbone, C^2Cl^4, corps si indifférent, produit avec la triéthylphosphine une réaction tellement vive que chaque goutte de triéthylphosphine versée dans le chlorure de carbone y produit un sifflement aigu, en donnant naissance à un composé solide et cristallin.

L'auteur poursuit l'étude de ces divers dérivés.

Remarques au sujet d'une réclamation de M. Natanson,
par **M. A. W. HOFMANN** (1).

M. Natanson ayant élevé une réclamation de priorité au sujet de l'acéténamine (2), M. Hofmann signale deux erreurs dans cette réclamation. D'un côté, l'auteur n'a jamais élevé la prétention d'avoir découvert cette base, ses études n'ayant eu pour but que d'en fixer la constitution moléculaire. D'autre part, il fait remarquer que M. Natanson s'attribue une découverte qui appartient à M. Cloëz, dont le travail est de plus de quatorze mois antérieur au sien.

Sur la formule de la solanine, par **M. W. DELFFS** (3).

L'auteur fait remarquer que dès 1855 il a rendu attentif, dans son *Traité*, à l'existence probable des séries suivantes :

Esculine	$C^{22}H^{14}O^{14}$
Arbutine	$C^{24}H^{16}O^{14}$
Salicine	$C^{26}H^{18}O^{14}$
Sénégine	$C^{28}H^{20}O^{14}$
Smilacine	$C^{42}H^{34}O^{14}$

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 171. Janvier 1860.

(2) *Comptes rendus*, séance du 19 décembre 1859. T. XLIX, p. 983.

(3) *Neues Jahrbuch für praktische Pharmacie*, T. XI, p. 356. — *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., T. IV, p. 800.

Digitized by Google

La formule qu'il avait donnée pour l'arbutine a été confirmée depuis par M. Strecker (1). Pour la solanine M. Delffs propose la formule $C^{40}H^{32}O^{14}$, et suppose que la transformation de ce corps en glucose et en solanidine (2) a lieu d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Solanine.}}{C^{40}H^{32}O^{14}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Solanidine.}}{C^{28}H^{20}O^{2}}$$

Nous ferons remarquer que le dédoublement des glucosides s'accompagne toujours de l'absorption des éléments de l'eau. A ce point de vue l'équation précédente nous paraît défectueuse.

Sur la mélampyrite et ses composés, par M. W. EICHLER (3).

Les travaux d'Hünefeld ont établi que la décoction du *Melampyrum nemorosum* laissait déposer des cristaux que leurs propriétés placent entre la gomme et le sucre. M. Eichler a repris récemment l'étude de cette matière, à laquelle il donne le nom de mélampyrite. Le procédé qu'il emploie pour la préparer consiste à précipiter par la chaux la décoction de l'herbe jusqu'à ce que la solution ait une réaction alcaline, à réduire par l'évaporation la liqueur filtrée à un petit volume, et à ajouter de l'acide chlorhydrique, de manière à rendre la liqueur faiblement acide. Par une nouvelle concentration et par le refroidissement on obtient ainsi des cristaux rhomboédriques blancs de mélampyrite; ceux-ci sont inodores; ils ont une saveur sucrée, moins prononcée que celle du sucre de lait; leur densité = 1,466; à 15° ils sont aisément solubles dans l'eau chaude; 25,5 parties d'eau ou 1362 d'alcool d'une densité de 0,825 dissolvent une partie de mélampyrite à 15°. Cette substance fond à 180°; au-dessus de 280° elle se décompose. Sous l'influence de la levûre de bière, et même en présence du sucre, elle ne fermente pas. L'analyse lui assigne la formule $C^{12}H^{15}O^{13}$.

Les réactifs sont en général sans action sur elle. Cependant l'acide nitrique l'attaque, en formant des dérivés nitrés réductibles par le sulfhydrate d'ammoniaque.

La mélampyrite se combine avec un grand nombre d'oxydes; elle forme des composés définis avec l'ammoniaque, la potasse, la soude, la baryte. Le composé barytique correspond à la formule

$$C^{12}H^{15}O^{13},2BaO,14HO.$$

L'auteur a encore étudié les combinaisons amorphes que la mélampyrite forme avec les oxydes de plomb et de cuivre.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 67.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 353 et 437.

(3) Buchner's *Neues Repert.*, T. VII, p. 529, et *Chemisches Centralblatt*, T. IV, p. 522, N° 33.

Digitized by Google

L'acide sulfurique concentré dissout la mélampyrite en donnant une liqueur qui se colore par l'action de la chaleur, mais qui, débarrassée de l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de plomb, fournit par évaporation un sel de plomb dont on peut extraire par l'hydrogène sulfuré un acide conjugué jaune, sirupeux, amer, que l'auteur appelle acide *mélampyrisulfurique*. Cet acide forme avec la baryte un sel incristallisable, visqueux, qui correspond à la formule :

$$C^{12}H^{12}O^{10},(BaO)^3,(SO^3)^6.$$

On obtient avec la chaux un sel analogue.

La mélampyrite appartient au groupe des matières sucrées et se rapproche spécialement de la mannite, dont elle se distingue par la manière dont elle cristallise dans l'alcool. Il est facile d'ailleurs de la distinguer de la sorbine par l'action de l'acide nitrique, de l'inosite et de la dulcine par la quantité d'eau que renferment celles-ci, de la quercite et de la phycite par son point de fusion, etc.

Sur la composition et le mode de production des gommes dans l'organisation végétale, par **M. E. FREMY** (1).

On a considéré jusqu'à présent la gomme arabique comme une matière neutre comparable à la dextrine; les expériences de l'auteur l'autorisent à conclure qu'elle dérive d'un principe insoluble qu'il nomme acide *métagummique*; celui-ci, sous l'influence des bases, perdant son insolubilité dans l'eau, se transforme d'abord en un autre acide soluble, l'acide *gummique*, pour se combiner ensuite à des traces de bases, et principalement de chaux, et former ainsi de véritables sels constituant les gommes solubles.

Pour isoler l'acide métagummique, on verse une dissolution très-sirupeuse de gomme dans de l'acide sulfurique concentré; elle reste à la surface; on laisse le contact se prolonger pendant plusieur heures, et on obtient alors une sorte de membrane insoluble même dans l'eau bouillante.

Cet acide résiste non-seulement à l'action de l'eau bouillante, sous la pression ordinaire, mais encore à cette action sous des pressions élevées; lorsqu'on le fait chauffer avec des traces de bases telles que la potasse, l'ammoniaque, la soude, la chaux, il se dissout immédiatement et donne un acide soluble, l'*acide gummique*, qui reste en combinaison avec la base.

Cette manière de voir est pleinement confirmée par les observations de plusieurs chimistes, et notamment par celles de Vauquelin, observa-

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 124. Janvier 1860.

Digitized by Google

tions qui montrent que la gomme laisse toujours un résidu calcaire de 3 à 4 centièmes : c'est aussi ce qui ressort des analyses de gomme faites par M. Fremy, et de l'examen du produit obtenu par l'action de l'acide métagummique sur la chaux; ce produit est en tous points semblable à la gomme, neutre, insipide, incristallisable, soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool et par le sous-acétale de plomb ; soumis à la calcination, il laisse 3 % de cendres calcaires, comme la gomme arabique.

La gomme traitée par l'acide oxalique et privée de chaux ne produit pas d'acide métagummique insoluble, comme cela arrive avec l'acide sulfurique, mais cette transformation s'opère au moyen de l'acide oxalique et d'une légère torréfaction; dans ce cas, l'acide oxalique précipite la chaux et élimine l'acide gummique; la chaleur agit ensuite pour transformer l'acide soluble en acide métagummique.

Le composé calcaire soluble qui constitue la gomme ordinaire peut éprouver aussi par la chaleur une modification isomérique, comme M. Gélis l'a démontré, et se transformer en un corps insoluble qui est le métagummate de chaux; cette substance insoluble reprend sa solubilité par l'action de l'eau bouillante ou sous l'influence de la végétation; elle existe dans l'organisation végétale.

Il suit de là que la gomme est comparable aux composés pectiques; elle dérive d'une substance insoluble, l'acide métagummique, comme les corps gélatineux des végétaux dérivent d'une matière insoluble, la pectose.

L'analyse élémentaire de l'acide métagummique donne des nombres qui s'éloignent d'une manière sensible de ceux qui représentent la composition de la gomme brute (C. 41,10 — 40,82; H. 5,93 — 6,10); l'auteur reviendra prochainement sur ce sujet.

La cérasine, partie insoluble et gélatineuse de la gomme du cerisier, est attaquée par les carbonates alcalins qui donnent naissance à du carbonate de chaux et à des gommes entièrement comparables à celles qu'on obtient directement par l'action des bases sur l'acide métagummique.

Les acides étendus et froids décomposent la cérasine, et éliminent l'acide métagummique, qui, par l'action de la chaux, produit de la gomme arabique.

La cérasine n'est donc pas un principe immédiat neutre; on doit la considérer comme une combinaison de chaux avec l'acide métagummique; elle est identique avec le produit insoluble obtenu par M. Gélis en chauffant la gomme à 150° ; les deux corps reproduisent la

Digitized by Google

gomme arabique dans les mêmes circonstances. Cette transformation, qui s'opère par l'action de l'eau bouillante, peut se faire aussi sous l'influence de la végétation. Il est donc naturel de rencontrer dans l'organisation végétale des mélanges de gomme arabique et de cérasine, puisque ces deux corps représentent deux états isomériques du même composé calcaire.

La gomme de Bassora contient une substance gélatineuse et acide, analogue mais non identique à l'acide métagummique; en effet elle donne, par l'action des bases alcalines et alcalino-terreuses, de véritables substances gommeuses, solubles, insipides, incristallisables, insolubles dans l'alcool comme la gomme arabique, mais qui sont précipitées par l'acétate de plomb, tandis que ce réactif n'exerce aucune action sur la gomme ordinaire.

Il résulte de ces observations que les parties gélatineuses des gommes peuvent se changer en substances gommeuses solubles sous l'influence de l'eau bouillante ou par l'action des bases, mais que ces dernières ne présentent pas toujours des propriétés identiques.

Les gommes solubles, véritables composés calcaires, paraissent donc dériver de principes gélatineux différents et constituer plusieurs termes d'une même série organique.

CHIMIE ANIMALE

Sur la bile d'oie, par **MM. HEINTZ et WISLICENUS** (1).

La bile d'oie a été mélangée avec de l'alcool concentré, qui a séparé la plus grande partie du mucus. La liqueur filtrée a été évaporée à siccité au bain-marie, et le résidu a été pulvérisé. La poudre, agitée avec de l'alcool absolu, s'y est dissoute en laissant un résidu de mucus et de matières colorantes. La nouvelle solution alcoolique a été mélangée avec de l'éther, qui a déposé les sels résineux; ceux-ci ont été redissous dans l'alcool et précipités de nouveau par l'éther.

Les liqueurs éthérées réunies ont laissé après l'évaporation une huile jaune, formée de matières grasses, et dans laquelle se sont déposées des aiguilles groupées d'un corps cristallin incolore, neutre, fusible et insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, inaltérable par la potasse et par l'acide chlorhydrique. Ce corps n'est contenu qu'en très-petite quantité dans la bile d'oie.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 547. 1859. N° 12.

Digitized by Google

Les sels résineux précipités par l'éther de la solution alcoolique ont été desséchés au bain-marie, et le résidu a été redissous dans l'alcool absolu. La solution alcoolique a été traitée par le charbon animal, qui ne l'a décolorée qu'imparfaitement. Une partie de la solution a été précipitée ensuite par l'éther aqueux et abandonnée à elle-même pendant quelques jours. Au bout de ce temps le précipité mou et amorphe s'était converti en une masse cristalline, formée par de petites tables rhomboïdales très-déliquescentes. Ces cristaux, que Marsson avait envisagés comme le sel de soude de l'acide chénocholinique, ne sont pas le seul produit cristallin qu'on obtient par le traitement indiqué. Au-dessus d'eux s'attachent aux parois du vase de petites aiguilles blanches, très-minces, groupées en étoiles, Ces aiguilles renferment un acide organique uni à une base fixe; mais elles se sont déposées en si petite quantité, que leur composition n'a pas pu être reconnue.

Les cristaux qui formaient la masse de la bile sont solubles dans l'eau. Cette solution donne un précipité floconneux avec l'acide chlorhydrique. Le précipité, insoluble dans un excès d'acide chlorhydrique, disparaît dans l'eau pure. L'acétate de plomb neutre ne précipite pas la solution des cristaux. Le sous-acétate de plomb y fait naître immédiatement un précipité de nature emplastique. Les chlorures de barium et de calcium donnent des précipités floconneux, blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Le perchlorure de fer donne un précipité jaune; le sulfate de magnésie, l'acétate de cuivre, le nitrate d'argent, le chlorure de mercure, ne donnent pas de préciptés.

Soumis à l'analyse, ce sel, que les auteurs nomment *taurochénocholate de soude*, a donné en moyenne les nombres suivants :

Carbone	59,72
Hydrogène	8,74
Azote	3,97
Soufre	5,74
Oxygène	16,28
Soude	5,55
	100,00

Ces nombres ne conduisant à aucune formule probable, les auteurs ont cherché, à l'exemple de M. Strecker, à déduire la composition véritable de l'acide taurochénocholique de l'étude de ses métamorphoses.

Ils ont d'abord séparé cet acide du sel de soude précipité par l'éther de la solution alcoolique. La solution aqueuse de ce sel de soude a été précipitée par l'acétate de plomb basique. Le précipité, mis en

Digitized by Google

digestion avec de l'alcool absolu et durci au contact de ce liquide, a été divisé, délayé dans l'alcool et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Après évaporation de la solution alcoolique et traitement par l'eau, l'acide taurochenocholique s'est dissous, et il est resté une masse blanche tout à fait semblable par sa forme cristalline et ses réactions à l'acide *paracholique* de la bile de bœuf.

L'acide taurochénocholique, maintenu en ébullition avec un grand excès d'hydrate de baryte, donne naissance à de la *taurine* et à de l'acide *chénocholalique*. Ce dernier acide est insoluble dans l'eau et dans l'éther, difficilement cristallisable; il forme avec la potasse un sel soluble dans l'eau, et avec les terres alcalines et les oxydes métalliques des sels qui ne sont solubles que dans l'alcool. Le sel de baryte, précipité par l'éther de sa solution alcoolique, constitue des aiguilles brillantes, dont l'analyse, s'accordant avec l'analyse de l'acide libre, semble conduire pour ce dernier à la formule $C^{54}H^{44}O^{8}$, d'après laquelle l'acide chénocholalique serait homologue avec l'acide *hyocholalique* retiré de la bile de porc par MM. Strecker et Gundlach. Pourtant les auteurs demeurent indécis entre les formules $C^{54}H^{44}O^{8}$ et $C^{54}H^{42}O^{8}$.

En supposant que la première formule exprime réellement la composition de l'acide chénocholalique, celle de l'acide taurochénocholique serait représentée par la formule $C^{58}H^{49}AzS^{2}O^{12}$, et le dédoublement de ce dernier acide sous l'influence de la baryte aurait lieu, d'après les auteurs, selon l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide taurochénocholique.}}{C^{58}H^{49}AzS^{2}O^{12}} + 2HO = \underset{\text{Acide chénocholalique.}}{C^{54}H^{44}O^{8}} + \underset{\text{Taurine.}}{C^{4}H^{7}AzS^{2}O^{6}}$$

La solution aqueuse du chénocholalate de potasse donne des précipités floconneux, blancs, solubles dans l'alcool, avec les solutions suivantes :

Chlorure de calcium, sulfate de magnésie, sulfate de zinc, sublimé corrosif, nitrate mercureux, acétate neutre de plomb, nitrate d'argent, acétate de cuivre et chlorure ferrique.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur la cohésion moléculaire de quelques liquides organiques,
par **M. D. MENDÉLÉEFF** (1).

L'auteur donne une série de nombres exprimant la cohésion moléculaire de divers liquides organiques; ces nombres sont déduits de la formule suivante :

$$C = Pa^2dg,$$

dans laquelle C exprime la cohésion.
P — le poids atomique.
a — le coefficient de capillarité.
dg — le poids spécifique.

Dans le tableau suivant, le poids spécifique est réduit à la température de 15°.

		Poids de la molécule.	Poids spécifique à 15°.	Coefficient de capillarité.	Cohésion moléculaire
Alcool méthylique...	CH^4O (2)	32	0,80652	6,016 à 15°0	155,3
— éthylique.....	C^2H^6O	46	0,79580	5,944 à 15,0	217,6
— amylique.....	$C^5H^{12}O$	88	0,81417	6,006 à 15,0	430,3
Acide acétique.....	$C^2H^4O^2$	60	1,06069	5,576 à 15,6	354,9
— butyrique....	$C^4H^8O^2$	88	0,96726	5,746 à 16,0	489,1
— valérique.....	$C^5H^{10}O^2$	102	0,95581	5,655 à 15,5	551,3
Acétate d'éthyle.....	$C^4H^8O^2$	88	0,89813	5,684 à 10,4	449,2
Butyrate d'éthyle....	$C^6H^{12}O^2$	116	0,88938	5,727 à 14,5	590,9
Formiate d'amyle...	$C^6H^{12}O^2$	116	0,88090	5,929 à 12,1	605,8
Acétate d'amyle.....	$C^7H^{14}O^2$	130	0,87623	5,959 à 10,8	678,8
Butyrate d'amyle....	$C^9H^{18}O^2$	158	0,86825	6,037 à 11,4	828,2
Valérate d'amyle....	$C^{10}H^{20}O^2$	172	0,85957	6,050 à 12,1	894,5
Aldéhyde benzoïque.	C^7H^6O	106	1,05043	7,929 à 12,3	882,9
— cuménique	$C^{10}H^{12}O$	148	0,97507	7,526 à 12,7	1086,1
Glycérine.....	$C^3H^8O^3$	92	1,26355	10,765 à 13,0	1251,4
Oxalate d'éthyle.....	$C^6H^{10}O^4$	146	1,08239	6,147 à 10,9	971,3
Anhydride acétique..	$C^4H^6O^3$	102	1,07925	6,121 à 12,7	673,2
Acide lactique.....	$C^3H^6O^3$	90	1,24851	6,713 à 12,8	754,1
— salicyleux.....	$C^7H^6O^2$	122	1,17251	7,640 à 10,1	1092,8
— gaulthérique..	$C^8H^8O^3$	152	1,18453	6,945 à 11,4	1250,9

L'auteur tire de ses expériences les conclusions suivantes :

La cohésion moléculaire des homologues augmente en raison de leur molécule chimique; ainsi $n \times 69$ (environ) correspond à nCH^2;

Les corps métamères possèdent sensiblement la même valeur pour la cohésion de leurs molécules.

Le nombre exprimant la cohésion n'est pas égal à la somme des cohésions moléculaires des éléments, puisque l'augmentation de l'équivalent de carbone, par exemple, amène tantôt une élévation, tantôt un abaissement dans le nombre en question.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 52. Janvier 1860.
(2) H = 1, O = 16, C = 12.

Digitized by Google

Sur les changements de volume et de densité qu'éprouvent les corps solubles et en particulier les sels dans leur dissolution, par M. CHATISSIER (1).

On sait que la densité réelle d'une dissolution est toujours plus forte que la densité calculée. L'auteur, pour constater cette contraction, prend la densité d'une liqueur saturée, contenant une certaine quantité de sel pulvérisé non dissous, et dont il a eu soin de chasser l'air adhérent par l'agitation avec un fil de platine, puis il ajoute assez d'eau pour dissoudre le sel.

Il a déterminé cette contraction pour le nitre, le sel marin, le sulfate de magnésie, le sulfate de fer, le chlorure de barium, le phosphate de soude et le sucre de canne.

CHIMIE MINÉRALE

Sur l'iode de l'atmosphère, par M. CHATIN (2).

L'auteur a fait l'analyse des eaux pluviales de Paris, de Versailles, de Lille, d'Amiens, de la Haye, du Crotoy, de Coutances, de Cherbourg et d'Angers, et comme il y a trouvé constamment de l'iode, il persiste à admettre la présence de cette substance dans l'air.

Il n'emploie pour cette détermination qu'un ou deux litres d'eau, qu'il traite par le procédé qu'il a fait connaître antérieurement.

Note sur la dissolution éthérée de peroxyde d'hydrogène, par M. C. F. SCHOENBEIN (3).

Pour dissoudre dans l'éther la plus grande quantité possible de peroxyde d'hydrogène, on décompose 1 gramme de bioxyde de barium par autant d'acide chlorhydrique étendu qu'il en faut pour saturer la baryte. On agite avec le mélange environ 40 grammes d'éther pur, et on sépare l'éther surnageant de la solution aqueuse du chlorure de barium.

L'éther a acquis la propriété de bleuir fortement l'acide chromique; de décolorer le permanganate de potasse avec dégagement d'oxygène;

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 494. Mars 1860.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 420. Février 1860.

(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 134. 1860. N° 1.

Digitized by Google

de bleuir la teinture de gaïac en présence des globules du sang ; en un mot de produire toutes les réactions du peroxyde d'hydrogène. La distillation ne lui enlève pas ces propriétés.

Si l'on agite une partie de cet éther avec environ 4 parties d'eau, le peroxyde d'hydrogène se dissout dans l'eau avec une portion de l'éther, et l'éther surnageant ne renferme plus d'eau oxygénée. L'eau, additionnée de potasse, produit le même effet plus facilement encore (1).

Sur un nouveau mode de préparation du calcium, par M. H. CARON (2).

On fait un mélange de 300 parties de chlorure de calcium fondu et pulvérisé avec 400 parties de zinc distillé et grenaillé et 100 parties de sodium en morceaux ; le tout est placé dans un creuset porté au rouge dans un fourneau ordinaire muni d'un dôme. La réaction est très-faible, et au bout de quelque temps on voit paraître des flammes de zinc qui sortent du creuset. Il convient à ce moment de modérer le feu et de laisser l'action se prolonger en empêchant la volatilisation du zinc, mais en donnant toutefois une température aussi élevée que possible.

Lorsque le creuset est resté dans cet état pendant un quart d'heure environ, on le retire du feu. On trouve au fond du creuset refroidi un culot bien rassemblé, très-fragile, à cassure brillante, et quelquefois cristallisé à l'extérieur en prismes à bases carrées. Il contient généralement de 10 à 15 pour 100 de calcium.

Pour obtenir le calcium avec cet alliage, il suffit de placer celui-ci dans un creuset de charbon de cornue et de chasser le zinc par la chaleur. Il est nécessaire que l'alliage soit placé dans le creuset, et en morceaux aussi gros que possible, sans quoi le calcium se rassemble difficilement.

Le calcium, tel qu'on l'obtient par ce procédé (il contient toujours des traces de fer), est de couleur jaune laiton, lorsqu'il a été rayé récemment.

On a trouvé sa densité de 1,6 à 1,8, mais ce nombre est nécessairement trop fort à cause de la quantité de fer que le calcium contient.

Ce métal n'est pas sensiblement volatil. Le zinc auquel il est allié en entraîne cependant une quantité notable en distillant. Au contact de l'air humide, il se délite comme la chaux ordinaire, en laissant une

(1) Nous publierons dans notre prochain numéro le compte rendu des derniers travaux de M. Schönbein sur l'ozone.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 547. Mars 1860.

Digitized by Google

poudre grise et un peu rougeâtre à cause du fer. Lorsqu'il est renfermé dans un flacon bien sec, il se conserve assez bien en prenant cependant, et cela presque immédiatement, une teinte grise qui lui ôte complétement l'aspect métallique.

Il brûle difficilement à la flamme du chalumeau, parce qu'il se couvre aussitôt d'une couche de chaux. La combustion de sa limaille donne lieu à des étincelles rouges d'une beauté remarquable. Il ne dégage aucune fumée en brûlant, ce qui tendrait encore à prouver qu'il n'est pas volatil à la température de sa combustion.

Sur quelques propriétés du nickel, par **M. Charles TISSIER** (1).

Le nickel, qui se rapproche du fer par l'analogie de ses composés, est doué d'une résistance aux agents chimiques beaucoup plus grande que ce métal.

Du nickel fondu et bien décapé, placé pendant quinze heures dans une liqueur contenant du sel ammoniac et du sulfate de cuivre dans la proportion d'une partie de ces sels pour dix parties d'eau, n'avait ni précipité du cuivre ni changé de poids au bout de ce temps.

Les acides, à l'exception de l'acide nitrique, n'exercent qu'une très-faible action à froid sur le nickel fondu; en quinze heures, on n'a pu dissoudre par l'acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau, et en agissant sur 18 grammes de nickel, que $0^{gr},032$ de ce métal, et en faisant réagir sur la même quantité de nickel et dans le même espace de temps de l'acide chlorhydrique ordinaire du commerce, on n'a pu en dissoudre que $0^{gr},15$.

On voit que le nickel est beaucoup moins attaquable que le fer, le zinc, le cuivre, le plomb, l'étain, et qu'il se rapproche de l'argent, qui n'est réellement bien attaqué que par l'acide nitrique.

Sur le quadrimolybdate d'ammoniaque, par **M. RICHARD MALY** (2)

On a abandonné à l'évaporation spontanée une grande quantité d'acide molybdique dissous dans l'ammoniaque. Il s'est déposé des cristaux appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique.

Ces cristaux ont donné à l'analyse des nombres correspondant à la formule :

$$AzH^4O, 4MoO^3 + 2HO$$

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 106. Janvier 1860.

(2) *Sitzungsberichte der Kais. Academie der Wissenschaften zu Wien.* — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVIII, p. 326. 1859. Nos 21 et 22.

Digitized by Google

Dans les mêmes circonstances, Berzelius avait obtenu le molybdate neutre, et Swanberg et Struve, un sel auquel ils ont donné la formule

$$AzH^4O,2MoO^3+AzH^4O,3MoO^3+3HO.$$

Ce dernier sel, regardé par M. Delffs comme du bimolybdate, a été aussi obtenu par M. Berlin, qui n'a vu se produire le quadrimolybdate qu'en traitant le composé précédent par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique.

Sur les produits de l'oxydation du protochlorure d'étain, par M. SCHEURER-KESTNER (1).

En oxydant par l'acide azotique le protochlorure d'étain, on obtient des produits variables suivant la concentration des liqueurs.

Avec des liqueurs concentrées, il y a simple oxydation :

$$6SnCl + 2AzO^5 = 3SnCl^2 + 3SnO^2 + AzO^2$$

tandis qu'avec des liqueurs étendues il y a fixation d'un ou de plusieurs équivalents d'acide azotique.

Les liquides obtenus avec des dissolutions concentrées abandonnent des cristaux de bichlorure d'étain, qui ne contiennent que 3 atomes d'eau au lieu de 5 et qui en perdent un dans le vide.

Le protoxyde d'étain se dissout dans la solution de bichlorure. En prenant des équivalents égaux de protoxyde et de bichlorure d'étain, on voit se former de l'acide stannique, qui reste dissous dans l'excès de bichlorure d'étain, et du protochlorure d'étain qui cristallise dans ces conditions avec 4 équivalents d'eau au lieu de 2 et qui forme un sel déliquescent fondant déjà à 50° :

$$2SnCl^2 + 2SnO = 2SnCl + SnO^2 + SnCl^2$$

Lorsqu'on ajoute au bichlorure un excès de protoxyde, tout le liquide se prend en masse ; la dissolution filtrée ne renferme plus de sel au maximum, mais simplement du protochlorure, et il reste de l'acide stannique sur le filtre :

$$SnCl^2 + 2\,SnO = 2SnCl + SnO^2$$

En oxydant le protochlorure d'étain par l'acide chromique, on obtient un liquide vert émeraude qui laisse déposer du bichlorure d'étain à 3 équivalents d'eau :

$$6SnCl + 4CrO^3 = 3SnCl^2 + 3SnO^2 + 2Cr^2O^3,$$

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 50. Janvier 1860.

Digitized by Google

Faits pour servir à l'histoire du plomb, par **M. F. REICH** (1).

Dans ce travail, exécuté principalement au point de vue de la métallurgie, nous remarquons une série de déterminations concernant les densités d'échantillons de plomb de puretés différentes. L'auteur montre que ces densités croissent avec la pureté du plomb jusqu'à 11,370, chiffre qui correspond au plomb pur pour la température de 0°, et par rapport à l'eau, au maximum de densité.

Le plomb voisin de la pureté ne peut s'allier qu'à une très-petite quantité de fer; on y a trouvé de 0,02 à 0,07 % de ce métal.

Quant au zinc, le plomb ne paraît pas pouvoir en renfermer plus de 1,5 %; on sait d'un autre côté, par les travaux de Karsten, que la quantité de plomb contenue dans le zinc ne peut pas dépasser 2,5 %.

Sur la solubilité du platine dans l'eau régale, par **M. H. DULLO** (2).

La dissolution du platine dans l'eau régale est de beaucoup accélérée et rendue plus complète lorsqu'on opère sous pression. Il suffit pour cela de fermer le ballon où l'on opère, avec une coiffe de caoutchouc, traversée par un tube recourbé, qu'on fait plonger dans l'eau à une profondeur d'un mètre environ.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Suite des recherches sur la composition des épidotes et des idocrases par **M. R. HERMANN** (3).

M. Scheerer ayant exprimé des doutes sur la présence du protoxyde de fer dans les épidotes, M. Hermann a repris une partie de ses analyses en faisant l'attaque du minéral au moyen du carbonate de soude dans un tube de verre parcouru par un courant d'acide carbonique. Il a toujours trouvé une portion du fer à l'état de protoxyde.

I. Épidote de Bourg d'Oisans. Densité 3,42.
II. Épidote d'Achmatowsk. Densité 3,41.
III. Épidote de Sillböhle, près Helsingfors. Densité 3,45.
IV. Épidote de Traversella. Densité 3,47.

(1) *Journal für praktische Chemie,* T. LXXVIII, p. 328. 1859. Nos 21 et 22.
(2) *Journal für praktische Chemie,* T. LXXVIII, p. 369. 1859. Nos 21 et 22.
(3) *Journal für praktische Chemie,* T. LXXVIII, p. 295. 1859. Nos 21 et 22.

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.
Eau	2,06	0,16 (1)	1,23	1,20
Silice	38,00	40,27	39,67	46,08
Alumine	20,87	20,08	18,55	16,91
Peroxyde de fer	15,06	14,22	14,31	15,93
Protoxyde de fer	1,90	2,39	3,25	1,44
Chaux	21,93	21,61	20,53	19,11
Soude	» »	» »	0,52	» »
Protoxyde de manganèse	trace	trace	trace	» »
Magnésie	» »	0,50	1,62	4,97
	99,84	99,26	99,68	99,64

M. Hermann regarde ces analyses comme favorables à sa théorie de l'hétéromérie et comme s'accordant avec la formule qu'il attribue aux épidotes $(\dot{R}\dddot{R})^2\ddot{Si} + nX$. Il subdivise le groupe des épidotes d'après l'élément dominant et d'après la valeur du coëfficient *n*.

Quant aux idocrases, elles rentrent dans la formule $(\dot{R}\dddot{R})^2\ddot{Si} + n\dot{H}$.

CHIMIE ANALYTIQUE

Recherches sur la séparation et le dosage de l'acide phosphorique, par **M. G. CHANCEL** (2).

Le nouveau procédé qu'indique M. Chancel et qui paraît très-avantageux est fondé sur l'entière insolubilité du phosphate de bismuth dans les liqueurs qui contiennent de l'acide nitrique libre, même en proportion notable.

La composition de ce sel est très-constante et se représente par la formule :

$$BiO^3,PO^5$$

L'acide pyrophosphorique pPO^5 est précipité aussi complétement par le nitrate acide de bismuth que l'acide phosphorique ; le phosphate obtenu a pour composition :

$$2BiO^3,3pPO^5$$

Mais il se transforme complétement et instantanément en phosphate tribasique BiO^3,PO^5 quand on le chauffe avec un excès de nitrate de bismuth.

Le précipité formé par l'acide métaphosphorique dans le sel de bis-

(1) Perte au feu.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 416. Février 1860.

Digitized by Google

muth se comporte de même ; il exige seulement une ébullition plus prolongée pour être complétement transformé en phosphate ordinaire.

On a pu découvrir et caractériser nettement par ce nouveau procédé 1 milligramme d'acide phosphorique qui se trouvait en présence de 120 milligrammes d'alumine dans une solution étendue contenant plus d'un gramme d'acide nitrique libre.

Pour obtenir un réactif convenable, tant pour les recherches qualitatives que pour les déterminations quantitatives, il faut dissoudre à chaud une partie de sous-nitrate de bismuth pur et cristallin ($BiO^3,AzO^5 + Aq$) dans 4 parties d'acide nitrique de 1,36 de densité, ajouter à la solution 30 parties d'eau distillée, porter le tout à l'ébullition et filtrer, s'il est nécessaire. Chaque centimètre cube de réactif ainsi préparé précipitera 7 à 8 milligrammes d'acide phosphorique.

Pratique de l'analyse. — La séparation et le dosage de l'acide phosphorique en présence des diverses bases est fort simple à l'aide de ce réactif. On pèse la substance, et, si elle n'est pas soluble dans l'eau, on la traite par une suffisante quantité d'acide nitrique, en évitant d'en employer un trop grand excès. Quand tout est dissous, il faut étendre la solution d'eau distillée, y verser du nitrate de bismuth jusqu'à ce que ce réactif ne détermine plus de précipité, porter le tout à l'ébullition, filtrer et laver à l'eau bouillante. Le lavage est extrêmement rapide ; on s'assure qu'il est complet soit en évaporant une goutte du liquide qui filtre, sur une lame de platine, soit en le traitant par l'hydrogène sulfuré, qui ne doit pas y produire la plus légère coloration. Il faut alors dessécher avec soin le précipité, puis l'enlever aussi complétement que possible de dessus le filtre, incinérer celui-ci à part dans un creuset de platine taré, ajouter ensuite le précipité principal, calciner au rouge et peser après complet refroidissement. Le poids du précipité, multiplié par 0,2328, fait connaître la quantité d'acide phosphorique que contient la substance soumise à l'analyse. Les bases se dosent sans difficulté dans la liqueur filtrée, après qu'on en a éliminé l'excédant de bismuth par l'hydrogène sulfuré.

Ce procédé, qui donne des résultats d'une précision remarquable, exige que la liqueur soit exempte de chlorures et de sulfates ; quand ils s'y trouvent, il faut éliminer le chlore par le nitrate d'argent, et l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, avant de verser le nitrate acide de bismuth.

Digitized by Google

Sur le dosage de l'acide phosphorique, par **M. A. LIPOWITZ** (1).

En opérant d'après la méthode généralement adoptée pour doser l'acide phosphorique au moyen du molybdate d'ammoniaque, on obtient rarement des résultats concordants. Cela tient à ce que le molybdate, même étendu, est décomposé par les acides minéraux. Le précipité renferme par suite un excès d'acide molybdique. En outre, l'ébullition produit encore une précipitation d'acide molybdique qui augmente l'erreur.

Il est indispensable d'employer dans ces essais une solution de molybdate d'ammoniaque acidulé qui ne précipite ni par l'addition d'eau ou d'acide, ni par l'ébullition. On obtient une pareille solution en dissolvant à une douce chaleur 2 parties d'acide molybdique pur et 1 partie d'acide tartrique dans 15 parties d'eau, et en ajoutant ensuite 10 parties d'ammoniaque de 0,97 de densité et 15 parties d'acide azotique. On chauffe jusqu'à l'ébullition dans une capsule de porcelaine; il se dépose à peu près un 1/15 de l'acide molybdique, qu'on sépare par filtration.

Pour employer la liqueur précédente on en introduit la quantité jugée nécessaire (de 5 à 6 centimètres cubes pour 0gr,05 d'acide phosphorique) dans une capsule, on chauffe à l'ébullition et on ajoute le liquide renfermant l'acide phosphorique. On lave le précipité avec de l'eau aiguisée par 1/50 d'acide azotique. Le filtre est séché à 20 ou 30°, entre des doubles de papier, ou mieux encore au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique.

Le précipité renferme en moyenne 3,607 % d'acide phosphorique.

Sur la séparation de la magnésie d'avec les alcalis, par **M. G. CHANCEL** (2).

La magnésie est précipitée selon la méthode ordinaire, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et dosée à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Le liquide dans lequel la précipitation a eu lieu, réuni aux eaux de lavage, contient les alcalis, des sels ammoniacaux et l'excédant de l'acide phosphorique ajouté pour précipiter la magnésie. On l'évapore à sec et on le calcine à une température ménagée, mais suffisante pour chasser les sels ammoniacaux; on reprend le résidu par l'eau, on

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 135. 1860. N° 1.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 94. Janvier 1860.

Digitized by Google

ajoute à la solution d'abord du nitrate d'argent, puis un léger excès de carbonate de la même base. Si les alcalis sont à l'état de chlorures, on n'a pas à se préoccuper du précipité de chlorure d'argent; il importe seulement d'ajouter assez de nitrate pour qu'il en reste un excès suffisant dans la liqueur. Quand le précipité est rassemblé, et que le liquide est limpide et neutre, on filtre et on élimine l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique.

Les alcalis se trouvent alors dans une solution exempte de tout principe fixe étranger, et peuvent être déterminés sans peine par les procédés usuels.

Procédé pour séparer l'acide titanique et la zircone du peroxyde de fer, par M. A. STROMEYER (1).

Le procédé indiqué par M. Chancel pour séparer l'alumine du peroxyde de fer par l'ébullition de la solution avec de l'hyposulfite de soude, est applicable aussi à la séparation de l'acide titanique et de la zircone du peroxyde de fer. Celui-ci reste dissous, tandis que l'acide titanique et la zircone sont précipités, de même que l'alumine.

Recherche du sucre de raisin, par M. H. SCHIFF (2).

M. Schiff propose de remplacer le réactif de Trommer par une liqueur ainsi préparée : une solution moyennement concentrée de sel de Seignette est mélangée avec une solution de sulfate de cuivre. Le précipité est lavé longtemps à l'eau froide. Séché, il constitue une poudre ténue, d'un blanc bleuâtre. Dissous dans un excès d'alcali, il ne laisse déposer quelques flocons de protoxyde de cuivre qu'après une ébullition de plusieurs heures.

Ce tartrate, séché à 100°, laisse à la calcination 37,4 d'oxyde de cuivre, quantité qui répond à la formule $C^4H^4Cu^2O^6$. (3)

Il peut servir à préparer sur-le-champ, et au moment du besoin, une liqueur pour la détermination volumétrique du sucre. Pour obtenir une liqueur équivalant à celle de Fehling ($1^{cc} = 0^{gr},005$ de sucre), il suffit de dissoudre x grammes du sel séché à 100° dans $34\ 1/7\ x$ centimètres cubes d'une solution de soude caustique d'une densité de 1,006

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 127. [Nouv sér., T. XXXVII.] Janvier 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 366. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Décembre 1859.

(3) C=12, H=1, O=16.

Digitized by Google

L'auteur cite en terminant quelques expériences de M. Lang, son élève, d'après lesquelles le réactif de Trommer a été réduit au-dessous de l'ébullition par des liqueurs renfermant 1/20 à 1/30 % de sucre, et après une ébullition plus ou moins prolongée, par des liqueurs qui n'en renfermaient que de 1/30 à 1/80 %. Dans l'urine fraîche, le réactif de Trommer se montre moins sensible, et il faut que ce liquide renferme 1/3 ou 1/4 % de sucre pour qu'il se précipite du protoxyde de cuivre. Lorsque l'urine contient 1/4 ou 1/6 % de sucre, il y a encore réduction au-dessous du point d'ébullition, mais on n'observe plus de précipitation.

Quant aux essais par la fermentation, ils ne peuvent pas donner de meilleurs résultats que les précédents, à cause de la solubilité de l'acide carbonique.

La réaction de Heller, qui repose sur la propriété du sucre de raisin de brunir par l'ébullition avec un alcali caustique, est loin d'être sûre lorsqu'il s'agit de découvrir le sucre dans l'urine. Elle n'est point de nature à prouver qu'il existe du sucre dans l'urine normale, comme on l'a avancé. En effet, lorsqu'on prend deux portions d'une urine normale, additionnée de potasse, et qu'on en chauffe une, celle-ci prend une teinte plus foncée ; mais cette coloration n'indique pas la présence du sucre, car elle disparaît par le refroidissement, et le liquide reprend la teinte de celui qui n'a pas été chauffé.

Analyse des saumures de hareng, par M. J. GIRARDIN et E. MARCHAND (1).

La propylamine ou son isomère, la triméthylamine, existe normalement dans la saumure des harengs, comme M. Wertheim d'abord, puis d'autres expérimentateurs l'ont constaté depuis longtemps. Dans un essai effectué sur une grande quantité, on a trouvé que sur cent parties de matière desséchée obtenue en neutralisant par l'acide chlorhydrique les alcalis volatils qui se dégagent sous l'influence de la potasse et de la chaux, on trouve :

Chlorhydrate d'ammoniaque	30,23
— de propylamine	69,77
	100,00

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 276. Février 1860.

Digitized by Google

CHIMIE ORGANIQUE

Sur le ferrocyanure d'étain et sur les différentes modifications de l'acide stannique, par **M. J. LOEWENTHAL** (1).

Lorsqu'on ajoute un excès de bichlorure d'étain à une solution de cyanure jaune, il se produit un précipité dont la composition est très-variable, et qui peut renfermer jusqu'à 10 équivalents d'étain pour 1 équivalent de cyanure. Ce précipité est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré chaud, et ne se sépare pas de la liqueur par le refroidissement. L'eau et le sulfate de soude le séparent. Avec une très-petite quantité de perchlorure de fer, il prend une belle couleur bleu-foncé.

Le protochlorure d'étain ne forme pas non plus de combinaison définie avec le cyanure rouge; par contre, il se combine, équivalent à équivalent, avec le cyanure jaune.

M. Löwenthal a étudié ces réactions par la méthode volumétrique, en cherchant la quantité de bichlorure d'étain nécessaire pour précipiter tout le cyanure jaune d'une solution titrée de ce sel. Au moyen du perchlorure de fer, bien pur de protochlorure, il déterminait la limite où la liqueur filtrée ne renfermait plus de ferrocyanure.

Il a reconnu que la quantité d'une même solution de bichlorure d'étain nécessaire pour précipiter un volume donné de cyanure s'élève avec le temps, et cette remarque l'a conduit à rattacher la formation de ces précipités à excès d'étain au fait observé par M. Henri Rose, concernant la transformation de l'acide stannique en acide métastannique, transformation qui se produit à la longue dans les solutions de bichlorure d'étain. Les faits dont il s'agit peuvent s'expliquer de la manière suivante : L'acide métastannique qui se forme incessamment, reste inerte vis-à-vis du cyanure et se précipite en même temps qu'un composé défini renfermant un équivalent d'acide stannique, pour un équivalent de cyanure jaune; ou bien encore l'acide métastannique, possédant un poids atomique plus élevé que l'acide stannique, précipite une quantité moins considérable de ferrocyanure.

Dans le cours de ses expériences, l'auteur a trouvé que l'acide métastannique se transforme facilement en acide stannique par l'ébullition, et même par une digestion de quelques heures avec l'acide chlorhydrique concentré.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 321. 1859, N° 14.

Digitized by Google

La transformation d'une solution de bichlorure d'étain en solution d'acide métastannique ne dépend pas seulement du temps, mais aussi de la concentration de la liqueur. Elle est d'autant plus lente que la solution est plus étendue.

Contrairement à ce qu'annonce M. H. Rose, les précipités obtenus avec l'azotate d'argent dans la solution d'acide stannique ordinaire et dans celle d'acide métastannique, sont tous deux solubles dans l'ammoniaque lorsque le sel d'argent est en excès.

Le réactif le plus sensible de l'acide métastannique dans les solutions d'acide stannique, est le protochlorure d'étain. Le mélange donne lieu à la formation de l'oxyde salin jaune découvert par M. Fremy.

Une solution fraîche de 5 grammes de bichlorure d'étain solide dans 50 centimètres cubes d'eau ne s'est pas colorée par l'addition du protochlorure d'étain; mais au bout de 12 heures on a remarqué une belle coloration jaune.

Sur l'acide ferrocyanhydrique, par **MM. A. REIMANN et L. CARIUS** (1).

L'acide ferrocyanhydrique abandonné à l'air, en dissolution, se transforme en un composé bleu que M. Posselt (2) regarde comme du bleu de Prusse.

C'est ce même composé qui se produit dans la teinture au bleu de Prusse lorsque les tissus, trempés dans un mélange d'alun, de cyanure jaune et d'acide sulfurique, sont exposés au contact de l'air.

Les auteurs ont préparé ce composé soit en laissant évaporer à l'air une solution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique pur, soit en introduisant cette solution dans des flacons remplis d'oxygène. L'un des flacons ant resté à la température ordinaire, la liqueur s'est colorée légèrement en bleu, et a laissé déposer, après 8 jours, un précipité bleu, en devenant presque incolore. L'autre flacon, chauffé graduellement, s'est aussi coloré, mais beaucoup plus que le premier; ce n'est qu'à la température de 95°, qu'il s'est formé un abondant précipité bleu. On a décanté les liqueurs, devenues incolores, des deux flacons : additionnées de perchlorure de fer, elles ont montré une faible coloration bleue; elles renfermaient d'ailleurs beaucoup d'acide cyanhydrique libre.

Le précipité, séché à 100°, constitue une poudre d'un bleu un peu

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 89. [Nouv. sér., T. XXVII.] Janvier 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XLII, p. 166.

Digitized by Google

plus clair que le bleu de Prusse ordinaire, mais possède d'ailleurs toutes les réactions de ce dernier composé.

L'analyse a donné des nombres répondant à la formule :

$$Cy^{18}Fe^{6}Fe^{8} + 24Aq.$$

La réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$7(Cy^{6}Fe^{2}H^{4}) + O^{2} = 24(HCy) + 2(H^{2}O) + Cy^{18}Fe^{6}Fe^{8}.$$

Sur un nouvel éther sulfureux, par M. L. CARIUS (1).

L'alcool amylique pur dissout abondamment à chaud le chlorure de l'acide trichlorométhylsulfureux $\left.\begin{matrix}SO\\CCl^{3}\\Cl\end{matrix}\right\}O$ (2), mais le laisse cristalliser en grande partie, par le refroidissement, sans altération.

En chauffant la liqueur pendant plusieurs jours dans un appareil muni d'un réfrigérant, on voit se dégager de l'acide chlorhydrique et on obtient une liqueur huileuse formée d'un mélange de sulfite de trichlorométhylamyle, d'alcool amylique, de petites quantités d'acide trichlorométhylsulfureux, et d'acide chlorhydrique.

On distille dans un courant rapide d'acide carbonique, opération qui ne peut s'exécuter sans décomposition partielle de l'éther. Le produit distillé est débarrassé de l'alcool amylique qu'il contient, par dissolution dans le double de son volume d'alcool concentré, et précipitation par une égale quantité d'eau. On lave le liquide encore trois ou quatre fois de la même façon à l'eau et on le sèche sur du chlorure de calcium.

L'éther ainsi obtenu constitue un liquide huileux, incolore, plus lourd que l'eau.

La densité d'un produit renfermant encore un peu d'alcool amylique a été trouvée de 1,104.

L'analyse a donné des chiffres s'accordant avec la formule :

$$\left.\begin{matrix}SO\\CCl^{3},C^{5}H^{11}\end{matrix}\right\}O^{2}$$

Cet éther commence à se décomposer à 150°; il bout à une température plus élevée en fournissant de l'alcool amylique, de l'acide sulfureux et d'autres produits. L'ébullition avec l'eau ne l'altère pas; avec la potasse alcoolique, il donne de l'alcool amylique, du tri-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 36. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Janvier 1860.

(2) C = 12; H = 1; O = 16.

Digitized by Google

chlorométhylsulfite de potasse, et de petites quantités de sulfite de potasse.

Avec le perchlorure de phosphore, il se transforme en chlorure d'amyle et en chlorure de l'acide trichlorométhylsulfureux, avec production d'oxychlorure de phosphore :

$$\left.\begin{matrix}(SO)''\\ CCl^3,C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O^2 + PCl^5 = \left.\begin{matrix}SO''\\ CCl^3\\ Cl\end{matrix}\right\}O + C^5H^{11}Cl + PCl^3O.$$

Sur le cyanure d'allyle, par M. W. LIEKE (1).

Dans l'espoir d'obtenir l'acide crotonique par l'ébullition du cyanure d'allyle avec une dissolution de potasse caustique (2), M. Lieke s'est occupé de la préparation de ce cyanure, qui a déjà été obtenu par MM. Cahours et Hofmann, mais dans un état d'impureté qui le rendait impropre à l'analyse. L'auteur n'a pas réussi à obtenir ce composé en faisant agir sur l'iodure d'allyle le cyanure de potassium et le cyanure de mercure. Le cyanure d'argent, employé aussi par MM. Cahours et Hofmann, lui a donné de meilleurs résultats.

Lorsqu'on mélange le cyanure d'argent avec l'iodure d'allyle et qu'on chauffe au bain-marie, il se produit, après quelque temps, une huile épaisse, brune, qui se prend par le refroidissement en une masse visqueuse. C'est probablement une combinaison de cyanure d'allyle et d'iodure d'argent, combinaison analogue à celles que M. Henke a obtenue avec les nitriles et quelques chlorures métalliques (3).

En ajoutant de l'alcool et de l'éther à cette combinaison, le cyanure d'allyle est mis en liberté, et on peut le séparer par distillation au bain d'huile, après addition d'une petite quantité d'eau.

Le produit obtenu bout entre 96 et 106°; il constitue un liquide limpide et mobile, se colorant à la longue à l'air en jaune, un peu soluble dans l'eau et miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. Sa composition se rapproche beaucoup de celle exigée par la formule C^8H^5Az, quoiqu'il paraisse renfermer encore des traces d'impuretés. Son odeur est pénétrante et désagréable. Sa densité à 17° est de 0,794.

Quand on le fait bouillir avec une solution alcoolique de potasse, il

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 316. [Nouv. sér., T. XXXVI.] écembre 1859.

(2) Selon l'équation $\underset{\text{Cyanure d'allyle.}}{C^8H^5(C^2Az)} + 4HO = \underset{\text{Acide crotonique.}}{C^8H^6O^4} + AzH^3$.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVI, p. 280.

Digitized by Google

donne de l'ammoniaque, de l'acide formique et une huile dont il n'a pas été possible de déterminer la nature.

Sur l'acétone et sur quelques corps qui en dérivent, par M. R. FITTIG (1).

Après avoir décrit, dans un précédent travail (2), les corps $C^8H^8O^2$, $C^{10}H^{10}O^2$ et $C^{12}H^{10}O^2$, qui se rencontrent parmi les produits de la distillation sèche des acétates, M. Fittig s'est proposé d'étudier les portions du liquide distillé bouillant au-dessus de 150°. Il n'est pas parvenu à en retirer, par distillation fractionnée, des corps présentant une composition constante.

Il s'est occupé ensuite de comparer le produit obtenu dans l'action de la chaux vive sur l'acétone, et qui offre la composition de la phorone, avec la phorone préparée au moyen du camphorate de chaux.

Il a reconnu que ces deux corps sont identiques; leur composition ($C^{18}H^{14}O^2$), leur point d'ébullition (200 à 205°), leur densité, leur odeur, sont exactement les mêmes.

D'après MM. Gerhardt et Liès-Bodard, la phorone dérivée de l'acide camphorique se convertit en cumène $C^{18}H^{12}$ lorsqu'on la traite par l'acide phosphorique anhydre.

La phorone dérivée de l'acétone donne, par l'action de l'acide phosphorique anhydre, comme la phorone, du cumène et non du mésitylène. En effet, les hydrogènes carbonés obtenus avec la phorone de deux origines différentes se sont comportés de la même manière sous l'influence du chlore, sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, et enfin lorsqu'on les soumettait à l'ébullition avec de l'acide azotique. Dans cette dernière réaction, l'hydrocarbure dérivé de l'acétone donne naissance à de l'acide nitrobenzoïque, comme le cumène ; circonstance intéressante, car il en résulte que l'acide benzoïque peut se dériver de l'acétone.

Sur plusieurs dérivés nouveaux de l'acétone, par M. C. FRIEDEL (3)

Le chlorure $C^6H^6Cl^2$ (méthylchloracétol) bouillant à 70°, obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétone et mis en présence de l'alcool sodé, de l'acétate d'argent ou de l'ammoniaque, se dédouble

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 309. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Décembre 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 380.

(3) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, p. 26. Séance du 25 mars 1859.

Digitized by Google

simplement en chlorure C^6H^5Cl et acide chlorhydrique. La même réaction est produite plus facilement par la potasse alcoolique.

Le chlorure C^6H^5Cl, amené en vapeur dans du brome, se combine avec deux équivalents de ce corps et donne naissance à un chlorobromure $C^6H^4ClBr^2$, bouillant à 170°, doué d'une saveur sucrée. La densité de ce produit à 0° est de 2,064.

Ce composé a fourni, par l'action de la potasse alcoolique, le chlorobromure C^6H^4ClBr, bouillant à 105°, qui se produit aussi lorsqu'on fait agir un sel d'argent sur le bibromure.

Pour comparer les produits de cette série avec ceux de la série du propylène, on a préparé le chlorure de propylène. On a trouvé son point d'ébullition (93 à 98°) un peu inférieur au point d'ébullition ordinairement indiqué.

La potasse alcoolique attaque facilement le chlorure de propylène en donnant du propylène chloré C^6H^5Cl, bouillant vers 30° et identique avec le chlorure C^6H^5Cl, dérivé de l'acétone. En effet le propylène chloré forme avec le brome le même composé $C^6H^5ClBr^2$, bouillant à 170°.

L'acétone se rattache donc à la série du propylène par le propylène chloré.

Sur l'électrolyse d'un mélange d'acétone et d'eau, par M. C. FRIEDEL (1).

Lorsqu'on soumet à l'action du courant produit par deux ou trois éléments de Bunsen un mélange d'acétone et d'eau aiguisée d'acide sulfurique, il se dégage de l'acide carbonique et de l'hydrogène mélangés de gaz tonnant. Après un certain temps, l'acétone a disparu, et la liqueur renferme de l'acide acétique et de l'acide formique.

L'auteur conclut de l'analyse des gaz dégagés que la production de l'acide formique a dû se faire par l'oxydation directe du groupe méthyle renfermé dans l'acétone, et non pas aux dépens de l'acide acétique préalablement formé.

Sur l'essence de rue, par M. W. HALLWACHS (2).

On sait, d'après les travaux de Gerhardt et de MM. Will, Cahours et Wagner, que l'essence de rue est formée principalement d'un corps $C^{20}H^{20}O^2$ qui a été nommé aldéhyde caprique, ou hydrure de rutyle.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, p. 57. Séance du 24 juin 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 107. [Nouv. sér., T. LXXVII.] Janvier 1860.

Digitized by Google

Récemment, M. G. Williams a trouvé dans l'essence de rue, outre une petite quantité d'un hydrogène carboné, une substance qu'il a nommée aldéhyde euodylique $C^{22}H^{22}O^2$, et de l'aldéhyde laurique $C^{24}H^{24}O^2$.

M. Hallwachs ayant soumis à la distillation fractionnée une quantité assez considérable d'essence de rue, et ayant traité les produits bouillant entre 170 et 240° par le bisulfite d'ammoniaque, a obtenu des écailles cristallines qui, lavées à l'alcool, séchées et décomposées par la potasse, ont fourni une huile bouillant entre 213 et 216°.

Cette huile a fourni à l'analyse des nombres s'accordant parfaitement avec la formule $C^{22}H^{22}O^2$.

Les parties passant entre 160 et 170° étaient de l'essence de térébenthine, ajoutée sans doute d'une manière frauduleuse.

Sur l'oxyde d'amylène, par **M. A. BAUER** (1).

Le glycol amylique a été préparé par le procédé de M. Wurtz. L'auteur a constaté qu'on obtient comme produits accessoires l'amylène bromé $C^{10}H^9Br$ et un autre corps bouillant vers 120°, contenant de l'acétyle et dont la composition n'a pu être déterminée avec certitude faute d'une quantité suffisante de matière.

On a essayé ensuite de remplacer l'acétate d'argent par l'acétate de potasse; la réaction est beaucoup plus lente dans ce dernier cas.

L'amylglycol chlorhydrique a été préparé en faisant réagir l'acide chlorhydrique aqueux sur l'amylglycol étendu, et en exposant le mélange de ces deux corps à 80 ou 100°. Les essais faits pour séparer cet éther ont été infructueux.

Pour préparer l'oxyde d'amylène on a mêlé la liqueur obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'amylglycol à une solution aqueuse de potasse. L'action est très-vive; il se produit un liquide volatil qui passe en grande partie vers 95°.

Son analyse donne des nombres qui s'accordent avec ceux que fournit la formule $C^{10}H^{10}O^2$; cette formule est confirmée par la détermination de la densité de vapeur qui, prise à 167°, a été trouvée égale à 2,982 : la densité théorique serait = 2,805.

La densité de ce liquide est = 0,824 à 0°; il brûle avec une flamme éclairante; son odeur est agréable et éthérée, sa saveur est âcre. Il est insoluble dans l'eau; chauffé pendant plusieurs jours avec ce liquide, il ne régénère pas l'amylglycol. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se mélange aux divers acides.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 500. Mars 1860.

Digitized by Google

Sur un hydrogène carboné formé par la réaction de la baryte sur l'acide sébacique, par **M. Alf. RICHE** (1).

Quand on chauffe l'acide sébacique avec un grand excès de baryte anhydre, il se produit un liquide limpide et à peu près incolore.

La majeure partie bout de 125 à 130°, vers 127°; si on recueille à part cette portion on a un liquide incolore non décomposable par la chaleur, distillant intact sur du potassium ou du sodium, et brûlant avec une flamme blanche bordée de bleu. Sa densité à la température de 0° est de 0,723.

Soumis à l'analyse, il a présenté la composition élémentaire du carbure $C^{16}H^{18}$; sa densité de vapeur déterminée trois fois a donné des nombres qui viennent à l'appui de l'analyse : ces nombres sont 3,96 — 3,97 — 4,01; la densité théorique du carbure $C^{16}H^{18}$ = 4 vol. est de 3,93.

Le chlore et le brome réagissent sur ce carbure pour donner des produits épais qui en dérivent par substitution.

L'acide nitrique fumant l'attaque très-faiblement; il ne se dégage que quelques bulles d'acide hypoazotique, et les deux liquides restent superposés.

Ces réactions distinguent nettement ce carbure du caprylène $C^{16}H^{16}$, qui bout à 125° et dont l'analyse élémentaire fournit des nombres rapprochés de ceux que donne le carbure $C^{16}H^{18}$.

M. Bouis nous a fait connaître au reste un moyen très-simple de distinguer des traces de caprylène au milieu d'autres composés de cet ordre; si on fait bouillir ce corps avec du sodium en présence du chlore, ou si l'on chauffe du sodium avec un des produits chlorés que donne le caprylène, il se produit immédiatement un composé violet caractéristique; or l'auteur n'a jamais constaté de coloration violette avec le carbure $C^{16}H^{18}$ placé dans les circonstances qu'on vient de rappeler.

La formation de ce corps s'explique très-aisément :

$$\underset{\text{Acide sébacique.}}{C^{20}H^{18}O^{8}} - C^{4}O^{8} = C^{16}H^{18}.$$

En résumé, certains acides bibasiques se comportent en présence de la baryte comme les acides gras monobasiques; l'acide sébacique et l'acide subérique sont deux termes homologues d'une même classe d'acides, car ils se dédoublent d'une façon identique; les carbures qui en résultent ont des points d'ébullition qui vérifient la loi de M. Kopp;

(1) *Bulletin de la Société chimique*, séance du 25 novembre 1859, p. 88. Cet extrait renferme diverses données ajoutées par l'auteur à son premier travail.

Digitized by Google

en effet le carbure de l'acide subérique bout à 75°, et le carbure de l'acide sébacique bout à 127°.

La différence est de 42° pour 2 fois (C^2H^2).

Sur la préparation de l'acide tartrique au moyen du sucre de lait et de la gomme, par **M. J. DE LIEBIG** (1).

Nous avons déjà annoncé (T. I, p. 593) le fait remarquable découvert par M. de Liebig, concernant la production de l'acide tartrique par l'action de l'acide azotique sur le sucre de lait et sur la gomme. Aujourd'hui, la publication du mémoire de l'illustre chimiste nous permet de compléter cette première indication.

Lorsqu'on chauffe doucement 1 partie de sucre de lait avec 2,5 parties d'acide azotique de 1,32 de densité et 2,5 parties d'eau, le sucre de lait se dissout bientôt avec dégagement d'acide carbonique et de vapeurs hypoazotiques, et il se dépose en même temps une bouillie épaisse d'acide mucique.

Cette bouillie est étendue de son volume d'eau, et l'acide mucique séparé par filtration; la liqueur filtrée, maintenue à une douce ébullition, après addition du quart de l'acide déjà employé, laisse déposer encore une certaine quantité d'acide mucique, lorsqu'elle est suffisamment concentrée. La proportion totale de l'acide mucique produit ne dépasse pas en général 33 % du poids du sucre de lait employé.

Si l'on fait bouillir les eaux mères réunies aux eaux de lavage, en renouvelant de temps à autre l'eau évaporée, il se produit un dégagement d'acide carbonique mélangé d'une très-petite quantité de bioxyde d'azote. La liqueur, quelque étendue qu'elle soit, finit par se colorer en brun foncé; cette coloration paraît tenir à la destruction de l'acide azotique contenu dans la liqueur, car on peut l'empêcher en ajoutant de nouvelles portions d'acide.

La même coloration brune se produit si l'on sursature les eaux mères par la potasse avant de les avoir fait bouillir; si au contraire on entretient l'ébullition pendant 18 ou 24 heures, en ajoutant constamment de petites portions d'acide azotique, la liqueur reste incolore après l'addition de la potasse. A ce moment, elle renferme une grande quantité d'acide tartrique. En effet, si on la concentre à une douce chaleur, et si on la divise en deux parties dont l'une, saturée par la potasse, est réunie à l'autre, on voit se former, au bout d'un certain temps, une cristallisation de bitartrate de potasse.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CXIII, p. 1. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Janvier 1860.

Digitized by Google

Quelquefois les cristaux de bitartrate sont mélangés d'autres cristaux aciculaires; mais ces derniers sont beaucoup plus solubles, et par suite faciles à séparer. Ils sont formés par du saccharate acide de potasse.

L'analyse du bitartrate de potasse et du bitartrate d'argent a donné des résultats s'accordant parfaitement avec les formules $C^8H^5KO^{12}$ et $C^8H^4Ag^2O^{12}$.

Au moyen du bitartrate de potasse provenant du sucre de lait, on a préparé du sel de Seignette et de l'émétique en beaux cristaux.

Pendant la réaction de l'acide azotique sur le sucre de lait, il s'est dégagé un corps volatil, irritant vivement les yeux, que l'on a pu recueillir dans l'eau à l'aide d'un appareil réfrigérant. Le produit offrait une réaction acide qui a disparu après une rectification sur de l'hydrate d'oxyde de plomb. Abandonné pendant longtemps, il a perdu son odeur piquante pour prendre celle de l'acide cyanhydrique; le liquide renfermait en effet de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique employé dans ces expériences était impur et contenait de l'acide chlorhydrique.

En même temps que l'acide mucique et l'acide tartrique, il se produit encore, par la réaction de l'acide nitrique sur le sucre de lait, de l'acide saccharique et de l'acide oxalique. L'acide saccharique existe en plus grande quantité dans la liqueur, au moment où l'acide mucique vient de se déposer; il disparaît peu à peu par l'action de l'acide azotique, et en même temps la proportion d'acide tartrique augmente. Si donc on veut préparer l'acide saccharique, il faut évaporer les eaux mères de l'acide mucique juqu'au tiers de leur volume, en saturer la moitié par la potasse ou l'ammoniaque, réunir les deux portions et abandonner la liqueur pendant plusieurs jours. Il se dépose des cristaux qu'on lave sur un filtre jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par une dissolution étendue de chlorure de calcium; on purifie le sel par une seconde cristallisation.

Le saccharate acide d'ammoniaque $C^{12}A^{13}AzO^{16}$ cristallise en petits prismes concentriques groupés, et le saccharate acide de potasse $C^{12}H^9KO^{16}$ en aiguilles fines.

Les nitrates de strontiane et d'argent précipitent le saccharate acide de potasse; la composition du saccharate de strontiane est représentée par la formule :

$$C^{12}H^8Sr^2O^{16} + 3HO.$$

Avec les sels de plomb, on obtient des précipités de composition variable; cependant, en traitant le saccharate acide de potasse par un

Digitized by Google

excès d'acétate de plomb et en faisant bouillir pendant plusieurs heures la liqueur, il se produit une poudre blanche qui renferme toujours environ 80 % d'oxyde de plomb. M. Seecamp y a trouvé :

Carbone	9,04
Hydrogène	0,63
Oxygène	10,33
Oxyde de plomb	80,00
	100,00

Pour rechercher dans ce sel la présence de l'acide acétique, on l'a décomposé par l'acide sulfurique et on a distillé. La liqueur qui a passé ne renfermait aucune trace d'acide acétique.

Le résidu, convenablement saturé par la potasse, n'a plus donné de saccharate acide de potasse.

Le sucre de raisin et le sucre de canne n'ont pas fourni d'acide tartrique ; mais si l'on considère qu'on obtient avec ces sucres de petites quantités d'acide saccharique, on peut espérer obtenir de l'acide tartrique en opérant plus en grand, si toutefois, comme il est probable, l'acide tartrique se produit par l'oxydation de l'acide saccharique (1).

La gomme arabique donne moins d'acide tartrique que le sucre de lait.

L'acide tartrique et l'acide saccharique présentent une grande analogie dans leurs réactions.

M. de Liebig termine en faisant ressortir les rapports de composition qui existent entre les acides saccharique, tartrique et oxalique, et entre divers autres acides végétaux.

Il fait remarquer que les acides saccharique et tartrique diffèrent dans leur composition par les éléments de $C^4H^4O^4$, qui représente un hydrate de charbon.

En ce qui concerne l'acide malique, cet acide renferme les éléments de 2 atomes d'acide oxalique, dans lequel 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents d'hydrogène :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4\left.\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}\right\}O^2} ; \quad \underset{\text{Acide malique.}}{C^4\left.\begin{matrix}H^2\\O^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Si les deux équivalents d'oxygène étaient à leur tour remplacés par

(1) Il serait très-intéressant de parvenir à préparer l'acide tartrique au moyen du sucre de canne ; ce sucre, interverti par les acides, dévie, comme on sait, le plan de polarisation à gauche, et si l'on en dérivait un corps présentant la composition de l'acide tartrique, ce serait peut-être l'acide lévoracémique de M. Pasteur. Le sucre de lait et la gomme, intervertis par l'action d'un acide, dévient le plan de polarisation à droite et ont fourni l'acide dextroracémique. C. F.

Digitized by Google

de l'hydrogène, on aurait de l'aldéhyde $C^4H^4O^2$. On pourrait donc envisager l'acide malique comme de l'acide oxalique converti à moitié en aldéhyde.

L'expérience a démontré en effet qu'en traitant l'acide malique étendu par le peroxyde de manganèse à chaud, on obtient de l'aldéhyde.

Voulant tenter la synthèse de l'acide malique, en mettant en présence l'aldéhyde et l'acide oxalique naissant, l'auteur a introduit dans un flacon une solution de cyanogène et de l'aldéhyde, et a abandonné le mélange à lui-même. Il s'est formé peu à peu, au lieu d'acide malique, un dépôt d'oxamide. En saturant de nouveau la liqueur de cyanogène, la formation d'oxamide a continué, sans que l'aldéhyde ait paru prendre part à la réaction autrement *que pour la déterminer à la manière d'un ferment.*

Sur les propriétés optiques de l'acide tartrique artificiel, par M. BOHN (1).

La solution de cet acide ne diffère pas dans ses propriétés optiques d'une solution d'acide tartrique naturel tiré des raisins ou d'autres fruits.

Le plan de polarisation est dévié à droite. La succession des images colorées qui se voient à travers l'acide artificiel et le spath analyseur reste la même lorsqu'on remplace l'acide artificiel par l'acide naturel; elle est différente de celle qu'on observe lorsque les rayons lumineux ont seulement une plaque de quartz à traverser.

Après l'addition d'une très-petite quantité d'acide borique à la solution, on observe une déviation du plan de polarisation bien plus grande, et en tournant l'analyseur, des images colorées qui sont apparemment les mêmes, comme s'il n'y avait que du quartz dans l'appareil ou de l'acide tartrique naturel mêlé d'acide borique.

De l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide tartrique, par MM. W. H. PERKIN et B. F. DUPPA (2).

Lorsqu'on chauffe un mélange de 5 parties de perchlorure de phosphore et d'une partie d'acide tartrique, de l'acide chlorhydrique se dégage et la matière se fluidifie. Quand la réaction a cessé, on élève la température à 120°, en faisant arriver dans la cornue un courant d'air sec pour expulser le chloroxyde de phosphore formé.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 897. Décembre 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 441. Février 1860.

Digitized by Google

Le résidu, repris par l'éther, donne une solution qui laisse par l'évaporation un liquide huileux. Ce composé, qui renferme du chlore, attaque vivement les divers alcools en dégageant de l'acide chlorhydrique et réagit énergiquement sur l'ammoniaque et sur l'aniline.

Versé dans l'eau, il tombe d'abord au fond, puis s'y dissout; le liquide évaporé fournit une masse blanche constituant un nouvel acide, l'acide chloromaléique $C^8(H^3Cl)O^8$.

Cet acide paraît amorphe, mais on y distingue, à l'aide d'une loupe, de petits prismes; il se dissout dans l'alcool et dans l'eau; il est bibasique.

Le chloromaléate de potasse acide forme un précipité cristallin renfermant $K,H,C^8(HCl)O^8$.

Le chloromaléate de potasse neutre est un sel cristallisé plus soluble que le précédent.

Le chloromaléate d'argent $Ag^2,C^8(HCl)O^8$ est blanc et amorphe; il s'obtient par double décomposition.

L'acide tartrique, traité par le perchlorure de phosphore, s'est donc probablement changé d'abord en acide tartrique anhydre, et celui-ci s'est ensuite transformé en chlorure de chloromaléyle, comme le montre l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^8HO^4\\H^3\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{Acide tartrique anhydre.}} + 3PCl^5 = 3PCl^3O^2 + 3HCl + \underbrace{C^8(HCl)O^4Cl^2}_{\text{Chlorure de chloromaléyle.}}$$

Ce dernier, par sa réaction sur l'eau, donnerait naissance à l'acide chloromaléique.

Sur la constitution de l'acide iséthionique et de la taurine, par M. H. KOLBE (1).

M. Kolbe regarde l'acide iséthionique comme présentant avec l'acide lactique les mêmes rapports que l'acide éthylsulfurique avec l'acide propionique.

En faisant agir le perchlorure de phosphore sur l'acide iséthionique, il a obtenu un chlorure C^4H^4,S^2O^4,Cl^2 analogue au chlorure de lactyle C^4H^4,C^2O^2,Cl^2.

Il a de plus dérivé de ce chlorure l'acide chloréthylsulfurique $C^4H^5ClS^2O^6$, l'acide amidoéthylsulfurique $C^4H^7AzS^2O^6$, et l'acide éthylsulfurique $C^4H^6S^2O^6$.

L'acide amidoéthylsulfurique n'est autre chose que la taurine.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 241. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Novembre 1859.

Digitized by Google

Sur la décomposition de l'alloxane sous l'influence des cyanures,
par **M. Ad. STRECKER** (1).

Lorsqu'on ajoute à une solution étendue d'alloxane une certaine quantité d'acide cyanhydrique et ensuite de l'ammoniaque, il se produit après très-peu de temps un dépôt blanc du corps que MM. Rosing et Schischkoff ont appelé *oxalane.*

La réaction est déterminée par la présence de l'acide cyanhydrique, dont les éléments ne prennent point part à cette décomposition. Si petite que soit la quantité d'acide ajoutée, elle se retrouve dans la liqueur après la séparation de l'oxalane.

Lorsqu'on emploie une solution concentrée d'alloxane, le précipité d'oxalane est mélangé d'un corps qui rougit à l'air et qui se dissout dans l'eau bouillante; ce corps est du *dialurate d'ammoiaque.*

Outre l'oxalane et l'acide dialurique, il se produit encore dans cette réaction de l'acide carbonique, qu'on voit se dégager quand les solutions sont concentrées.

Les nombres obtenus par M. Strecker dans l'analyse de l'oxalane sont identiques avec ceux trouvés par M. Liebig (2), et s'écartent pour l'azote de ceux de MM. Rosing et Schischkoff. Ils conduisent à la formule :

$$C^6H^5Az^3O^6.$$

D'après l'auteur, la réaction de l'ammoniaque sur l'alloxane en présence de l'acide cyanhydrique peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Alloxane.}}{2(C^8H^2Az^2O^8)} + H^2O^2 + H^3Az = \underset{\text{Oxalane.}}{C^6H^5Az^3O^6} + \underset{\text{Acide dialurique.}}{C^8H^4Az^2O^8} + C^2O^4$$

L'oxalane se dissout dans l'acide sulfurique concentré et se précipite, sans altération, après addition d'eau.

On peut la considérer comme l'amide de l'acide oxalurique $C^6H^4Az^2O^8$; en effet, elle se dédouble par l'action de la potasse froide en ammoniaque et acide oxalurique. Après quelque temps, cet acide lui-même se transforme en urée et en acide oxalique.

Il est probable que l'oxaluramide (oxalane) pourrait être obtenue directement par l'action de l'ammoniaque sur l'acide parabanique.

$$\underset{\text{Ac. parabanique.}}{C^6H^2Az^2O^6} + AzH^3 = \underset{\text{Oxaluramide.}}{C^6H^5Az^3O^6}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 47. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Janvier 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 193.

Digitized by Google

En ajoutant à une solution d'alloxane de l'acide cyanhydrique et de l'éthylamine, de l'aniline, ou de la toluidine, on obtient un précipité qui peut être regardé comme de l'oxalane, renfermant un équivalent d'éthyle, de phényle, etc., à la place d'un équivalent d'hydrogène. Avec l'aniline il se forme la phényloxaluramide, que Laurent et Gerhardt ont déjà obtenue en chauffant l'acide parabanique avec l'aniline.

Si l'on représente l'acide parabanique par la formule $\left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$, la constitution de ces nouveaux produits serait exprimée par les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^2O^2\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3 \qquad \left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^2O^2\\H^4\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Az^3 \qquad \left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^2O^2\\H^4\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az^3$$

Oxaluramide. Ethyloxaluramide. Phényloxaluramide.

En ajoutant de l'acétate ou mieux du carbonate de potasse à une solution d'alloxane mélangée d'acide cyanhydrique, on voit se déposer du dialurate de potasse, et la solution renferme de l'oxalurate de la même base. Cette réaction est exprimée par l'équation

$$\underset{\text{Alloxane.}}{2(C^8H^2Az^2O^8)} + 2HO + 2KO = \underset{\text{Dialurate de potasse.}}{C^8H^3KAz^2O^8} + \underset{\text{Oxalurate de potasse.}}{C^6H^3KAz^2O^8} + C^2O^4$$

Le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium n'agissent pas sur l'alloxane lorsqu'ils sont purs ; mais pour peu qu'ils renferment du cyanure de potassium, l'action est notable. Ce serait même un moyen de reconnaître dans ces sels la présence du cyanure de potassium.

Action de l'acide sulfureux sur l'hydrobenzamide en présence de l'alcool, par **M. R. OTTO** (1).

Lorsqu'on mélange une solution chaude d'hydrobenzamide dans l'alcool absolu, avec une solution d'acide sulfureux dans le même véhicule, il se produit après quelque temps un précipité blanc formé par des aiguilles microscopiques. C'est du bisulfite de benzoylammonium

$$C^{14}H^9AzS^2O^6 = C^{14}H^5(AzH^4)S^2O^6.$$

Il se forme en même temps de l'éther diéthylbenzolique $C^{20}H^{16}O^4$ (2), en vertu de l'équation :

$$C^{42}H^{18}Az^2 + 2S^2O^4 + 2C^4H^6O^2 + 4HO = 2C^{14}H^9AzS^2O^6 + C^{22}H^{16}O^4$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 305. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Décembre 1859.

(2) Voir pages 72 et 135.

Digitized by Google

Le bisulfite de benzoylammonium est très-peu soluble dans l'éther et peu soluble dans l'alcool; il se dissout facilement dans l'eau. Au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, il se dépose de sa solution aqueuse en cristaux transparents renfermant 3 équivalents d'eau. Chauffé au bain d'huile, il distille en partie entre 110 et 120°; il reste dans la cornue, au-dessus de 200°, une masse jaunâtre, composée de lophine et d'autres corps basiques.

En mélangeant la solution de bisulfite de benzoylammonium avec du chlorure de barium et en laissant évaporer sur l'acide sulfurique, on obtient des cristaux transparents, aciculaires ou des tables quadrangulaires renfermant $C^{14}H^5BaS^2O^6 + 4Aq$.

La même solution donne avec l'azotate de soude des cristaux de bisulfite de benzoylsodium $C^{14}H^5NaS^2O^6 + 4Aq$.

Note sur l'action du chlorhydrate d'hydrobenzamide sur l'alcool absolu, par M. W. LIEKE (1).

Dans un travail qu'il a été empêché de terminer et dont nous avons rendu compte (2), M. Ekman avait indiqué l'équation suivante comme exprimant l'action de l'alcool sur le chlorhydrate d'hydrobenzamide :

$$(C^{14}H^6)^3Az^2,2HCl + 6\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 2AzH^4Cl + 3\left\{\begin{matrix}C^{14}H^6\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$$

Ether diéthylbenzolique.

En étudiant cette réaction, M. Lieke a reconnu qu'en effet il se produit de l'éther diéthylbenzolique en même temps que du chlorhydrate d'ammoniaque. Cet éther constitue un liquide bouillant entre 205 et 215°, et présente une composition qui répond à la formule :

$$C^{22}H^{16}O^4 \text{ ou } \left\{\begin{matrix}C^{14}H^6\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$$

On rencontre aussi, parmi les produits de la réaction, de l'hydrure de benzoyle, formé probablement par la décomposition du chlorhydrate d'hydrobenzamide par une petite quantité d'eau.

Faits pour servir à l'histoire de la strychnine et de la brucine, par M. C. STAHLSCHMIDT (3).

L'auteur s'est proposé de rechercher si la strychnine et la brucine

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 303. [Nouv. sér., T. XXXVI. Décembre 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 60.

(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 513. 1859, N° 12.

Digitized by Google

appartiennent au type ammoniaque comme la quinine, la quinidine, la cinchonine, la nicotine, la conicine, ou s'il faut les rapporter au type hydrate d'oxyde d'ammoniaque. Les faits qu'il a découverts viennent à l'appui de la première supposition.

Iodhydrate de méthylstrychnine. — Lorsqu'on met en contact avec de la strychnine un léger excès d'iodure de méthyle, il se produit, au bout de peu de temps, une vive réaction et il se forme une masse dure, qui est débarrassée par distillation au bain-marie de l'excès d'iodure. Dissoute dans l'eau chaude, cette substance se dépose par le refroidissement en lamelles nacrées, peu solubles dans l'alcool.

L'analyse conduit pour ces cristaux à la formule :

$$C^{44}H^{25}Az^2O^4I, \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} C^{42}H^{21}Az^2O^4 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} I$$

On ne parvient pas à remplacer à une température plus élevée un second équivalent d'hydrogène par du méthyle.

L'hydrate de méthylstrychnine s'obtient par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodhydrate. La solution de la base est d'abord incolore, mais elle devient rapidement violette; par l'évaporation, elle verdit et laisse déposer une matière résineuse, noirâtre.

En précipitant par la baryte le sulfate de méthylstrychnine, il est plus facile d'obtenir la base en beaux cristaux, quoiqu'il y ait encore dans ce cas décomposition et coloration.

La méthylstrychnine cristallisée renferme :

$$C^{44}H^{33}Az^2O^{13} = \left.\begin{matrix} C^{42}H^{21}Az^2O^4 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O + 8HO.$$

Elle est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther.

Elle précipite les sels de cuivre, d'alumine, de peroxyde de fer, de nickel, de cobalt, etc., mais ne dissout pas l'alumine.

Elle ne se colore pas en violet comme la strychnine, en présence du peroxyde de plomb (ou du bichromate de potasse) et de l'acide sulfurique, mais forme une masse brune, soluble dans l'eau avec une belle couleur rouge. Cette coloration disparaît au bout de 24 heures, et immédiatement si l'on chauffe.

Cette base n'est pas vénéneuse, quoique fort soluble, et ne possède pas la saveur amère de la strychnine.

Le *bromhydrate de méthylstrychnine* s'obtient en mélangeant des solutions de chlorhydrate de méthylstrychnine et de bromure de potas-

Digitized by Google

sium. Il constitue des aiguilles fines peu solubles dans l'eau froide et très-solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Le *chlorhydrate* cristallise en beaux prismes renfermant 4 équivalents d'eau.

Le *chloroplatinate* $\left.\begin{matrix}C^{42}H^{21}Az^2O^4\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}Cl + PtCl^2$, forme un précipité jaune clair, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le *chloro-aurate* est analogue au sel précédent. Il se décompose par une longue ébullition, avec réduction d'or.

Le chlorhydrate de méthylstrychnine se combine avec le bichlorure de mercure, en donnant un précipité assez soluble dans l'eau chaude et cristallisant en aiguilles groupées. Ce sel renferme 5 équivalents de bichlorure de mercure pour 1 éq. de chlorhydrate.

L'*azotate* forme des aiguilles feutrées assez peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froids, insolubles dans l'éther.

L'*azotite* se présente en masse cristalline rayonnée, facilement soluble dans l'alcool et dans l'eau.

Le *sulfate* est très-soluble dans l'eau, et cristallise, quoique plus difficilement que les sels précédents, en petites lamelles nacrées qui renferment 5 équivalents d'eau. On peut obtenir aussi un sel acide cristallisé renfermant :

$$\left.\begin{matrix}C^{42}H^{21}Az^2O^4\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O,SO^3 + SO^3HO + 2HO$$

Le ferrocyanure de potassium donne, avec le chlorhydrate de méthylstrychnine, un volumineux précipité jaunâtre, soluble dans l'eau chaude et cristallisable en houppes. La solution aqueuse se décompose par l'ébullition en se colorant en vert, en dégageant de l'acide cyanhydrique et en laissant déposer des flocons bleus. Avec les sels de peroxyde de fer, elle donne un précipité bleu.

Le cyanure rouge donne avec le chlorhydrate de méthylstrychnine un précipité blanchâtre soluble dans l'eau chaude. Par le refroidissement on obtient un sel cristallisant en petits prismes brillants insolubles dans l'alcool. Ce sel est décomposable par l'ébullition, et précipite en bleu les sels de protoxyde de fer.

Le *phosphate de méthylstrychnine* constitue une masse cristalline renfermant :

$$\left.\begin{matrix}C^{42}H^{21}Az^2O^4\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O,PO^5,2HO + 4\ aq.$$

Digitized by Google

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'auteur a encore préparé le chromate, l'oxalate et l'acétate de sa base.

La brucine se comporte vis-à-vis de l'iodure de méthyle comme la strychnine.

L'hydrate de méthylbrucine $\left.\begin{matrix} C^{46}H^{25}Az^2O^8 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}O$ est plus difficile à obtenir pur et cristallisé que l'hydrate d'oxyde de méthylstrychnine. Il se décompose à l'air en se colorant en violet.

L'*iodhydrate* $\left.\begin{matrix} C^{46}H^{25}Az^2O^8 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}I + 16HO$ renferme 16 équivalents d'eau et s'obtient en petites lamelles brillantes.

Le *bromhydrate* forme de petits prismes renfermant 5 équivalents d'eau. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool et perd toute son eau de cristallisation à 130°.

Le *chlorhydrate* cristallise avec 10 équivalents d'eau; le *chloroplatinate* et le *chloro-aurate* sont anhydres.

Le *sulfate* neutre contient 8 équivalents d'eau de cristallisation, et le sulfate acide en contient 4. Ces sels ne possèdent pas de propriétés vénéneuses : on peut en conclure que la base elle-même est inoffensive.

D'après ces réactions, et en tenant compte de la production d'azotite de méthyle observée par M. Strecker (1) dans l'action de l'acide azotique concentré sur la brucine, l'auteur pense que la formule de la brucine doit être écrite :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^{44}H^{22}AzO^8 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right.$$

Et celle de ses sels :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^{44}H^{22}AzO^8 \\ C^2H^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}O + Ac.$$

Quant à la strychnine, elle serait représentée par la formule :

$$Az\left\{\begin{matrix} (C^{42}H^{20}AzO^4)'' \\ H \end{matrix}\right.$$

(1) *Comptes rendus*, T. XXXIX, p. 52.

Digitized by Google

Sur le quercitrin, par **M. H. HLASIWETZ** (1).

M. Rigaud a fait voir (2) que le *quercitrin* appartient au groupe des glucosides et peut se dédoubler en sucre et en un corps neutre qu'il a appelé *quercétine*. Dans le présent travail, M. Hlasiwetz prouve que la quercétine elle-même est susceptible de donner naissance à deux corps nouveaux ; selon lui, cette réaction peut servir à jeter quelque lumière sur la constitution de la quercétine, et par suite du quercitrin.

Les expériences ont été faites sur du quercitrin extrait par M. Rochleder (3) des feuilles et des fleurs de marronnier d'Inde (*Æsculus hippocastanum*).

On ajoute 1 partie de quercétine à 3 parties d'une solution très-concentrée de potasse chauffée dans une capsule d'argent ; on évapore et on continue à chauffer la masse jusqu'à ce qu'une petite portion, dissoute dans l'eau sur un verre de montre, se colore rapidement en rouge foncé sur les bords, et ne donne plus de précipité floconneux lorsqu'on neutralise la liqueur par l'acide chlorhydrique. Après saturation par l'acide chlorhydrique et refroidissement du liquide, il s'y dépose au bout de quelque temps des flocons qu'on sépare par filtration. La liqueur filtrée est évaporée à sec, le résidu repris par l'alcool ; la teinture alcoolique est distillée, et le nouveau résidu est redissous dans l'eau. Cette solution aqueuse renferme deux corps, dont l'un est précipité par le sous-acétate de plomb, et dont l'autre ne l'est pas.

Ce dernier cristallise lorsqu'on évapore la solution après l'avoir traitée par l'hydrogène sulfuré et filtrée. C'est la *phloroglucine* $C^{12}H^6O^6$, cette espèce de sucre si voisine de l'orcine, qui a été découverte par M. Hlasiwetz parmi les produits de décomposition de la phlorétine.

Le précipité produit par l'acétate de plomb, délayé dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré, et le sulfure de plomb lavé à l'eau chaude. Les liqueurs réunies sont évaporées et réduites à un petit volume dans une cornue où passe un courant d'hydrogène, puis abandonnées à elles-mêmes. Les cristaux qui se déposent après plusieurs jours, dissous dans l'eau bouillante et décolorés par le charbon animal, se déposent de nouveau sous forme de belles aiguilles d'un éclat soyeux.

(1) *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien*, T. XXXVI, p. 40. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII. p. 96. [Nouv. sér., T. XXXVI.] — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVIII, p. 257. 1859. Nos 21 et 22.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XLII, p. 244.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 34, et *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 361.

Digitized by Google

Ce second produit du dédoublement de la quercétine constitue un acide faible, assez analogue dans ses propriétés et dans son aspect à l'acide gallique, et que l'auteur désigne par le nom d'acide *quercétique*.

Peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther, ce nouveau corps possède une très-faible réaction acide et un goût légèrement astringent. Les cristaux s'effleurissent à chaud; ils sont partiellement volatils. Leur solution réduit l'azotate d'argent et colore, comme l'acide gallique, le perchlorure de fer en bleu foncé. Une solution alcaline d'acide quercétique prend à l'air une couleur d'un pourpre magnifique. L'acide sulfurique dissout l'acide quercétique avec une coloration rouge brun; l'eau précipite de cette solution des flocons rouges qui possèdent la propriété de se dissoudre dans l'ammoniaque et dans les alcalis étendus avec une belle couleur pourpre.

L'analyse de l'acide cristallisé donne des nombres qui conduisent à la formule $C^{34}H^{12}O^{16} + 7HO$, et pour l'acide sec à la formule $C^{34}H^{12}O^{16}$.

Cette formule, faute de matière, n'a pas pu être contrôlée par l'examen de quelques sels; mais si elle est exacte, le nouvel acide pourrait être un homologue de l'acide ellagique $C^{28}H^{6}O^{16}$.

On peut remarquer aussi que l'acide quercétique présenterait avec l'esculétine $C^{36}H^{12}O^{16}$ le même rapport que l'acide acétique avec l'acide acrylique.

La méthode de préparation employée doit nécessairement donner lieu à une grande perte d'acide quercétique; mais on n'a pas réussi à en trouver une autre plus convenable. Les alcalis faibles, comme la baryte, n'ont pas suffi pour produire le dédoublement de la quercétine.

Le corps floconneux déposé dès le commencement de la préparation dans la solution alcaline, neutralisée par l'acide chlorhydrique, ayant été repris par l'eau bouillante, s'est dissous en partie. La portion insoluble est de la quercétine non attaquée. La solution bouillante laisse déposer des écailles brillantes volumineuses et verdâtres. Cette substance réduit les sels d'argent, colore le perchlorure de fer en vert foncé sale, et donne avec les alcalis, à l'air, une belle coloration verte. Elle offre une grande analogie avec la quercétine et fournit comme elle, lorsqu'on la traite par la potasse, de la phloroglucine et de l'acide quercétique.

L'auteur regarde la quercétine comme renfermant les éléments de

Digitized by Google

la phloroglucine et de l'acide quercétique, moins deux équivalents d'eau :

$$\underset{\text{Phloroglucine.}}{C^{12}H^6O^6} + \underset{\text{Acide quercétique.}}{C^{34}H^{12}O^{16}} = \underset{\text{Quercétine.}}{C^{46}H^{16}O^{20}} + 2HO.$$

Il suppose que la matière analysée par M. Rigaud n'était pas parfaitement sèche, et il a remarqué en effet qu'il faut chauffer la quercétine jusqu'à 200° pour lui faire perdre toute son eau.

En regardant l'acide quercétique comme bibasique $\left.\begin{matrix}C^{34}H^{10}O^{12}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ et en écrivant la formule de la phloroglucine $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2$, on pourait considérer la quercétine comme un éther acide

$$\left.\begin{matrix}C^{34}H^{10}O^{12}\\C^{12}H^5O^4\\H\end{matrix}\right\}O^4$$

Le corps en écailles verdâtres pourrait être l'éther neutre

$$\left.\begin{matrix}C^{34}H^{10}O^{12}\\2(C^{12}H^5O^4)\end{matrix}\right\}O^4$$

Cette hypothèse s'accorde avec les analyses; elle trouve aussi un point d'appui dans le dédoublement du dernier corps en phloroglucine et acide quercétique.

Les analyses de la *lutéoline*, par M. Moldenhauer (1), s'approchent beaucoup de celles du corps en écailles verdâtres.

L'auteur incline fortement à regarder la *rhamnine* et la *rhamnétine* (2) comme identiques avec le quercitrin et la quercétine; il exprime la même opinion en ce qui concerne la *thujine* et la *thujétine* décrites par M. Kawalier (3).

Quant à la composition du quercitrin, M. Hlasiwetz pense qu'elle doit être représentée par la formule

$$C^{70}H^{36}O^{40} = \left.\begin{matrix}2(C^{12}H^{12}O^{12})\\C^{12}H^6O^6\\C^{34}H^{12}O^{16}\end{matrix}\right\} - 6HO.$$

Cependant l'auteur fait remarquer que la quantité de sucre produite par l'action d'un acide sur le quercitrin peut varier, et conduirait tantôt à admettre une formule plus simple, tantôt une formule plus compliquée.

Il termine son beau travail en indiquant l'importance que peuvent

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXX, p. 428.

(2) *Edinburgh New Philosophical Journal*, T. VII, p. 252

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 12, et *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 362.

Digitized by Google

présenter pour la physiologie végétale, au point de vue de la coloration des fleurs, le quercitrin et ses dérivés, qui sont susceptibles de fournir sous diverses influences les couleurs jaune, brune, verte, rouge et violette.

Sur la dissolution de la cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, par **M. SCHWEIZER** (1).

M. Erdmann ayant exprimé l'opinion que la cellulose n'est pas, à proprement parler, dissoute, mais simplement désagrégée par l'oxyde de cuivre ammoniacal, comme l'amidon par l'eau bouillante, M. Schweizer cite les faits suivants, qui lui paraissent établir qu'il y a dissolution réelle :

1° On voit les fibres disparaître, sous le microscope, lorsque le réactif vient à les toucher.

2° La cellulose précipitée de sa solution cupro-ammoniacale ne présente plus aucune trace de structure organisée.

3° On peut filtrer et obtenir ainsi parfaitement limpide une solution de coton saturée et étendue d'eau.

4° Comme l'a fait voir M. Cramer (2), la solution de coton traverse le tissu cellulaire végétal.

Quant au fait sur lequel M. Erdmann appuie principalement sa manière de voir, — celui de la précipitation de la cellulose lorsque sa solution étendue d'eau est abandonnée pendant huit à dix jours dans un flacon bien bouché, — M. Schweizer en trouve l'explication dans une modification du pouvoir dissolvant de l'oxyde de cuivre ammoniacal, modification produite par l'addition d'eau. Il a remarqué aussi que l'oxyde de cuivre ammoniacal, conservé pendant longtemps, finit par perdre son pouvoir dissolvant.

Lorsqu'on étend une dissolution d'oxyde de cuivre ammoniacal de beaucoup d'eau, l'oxyde de cuivre peut être précipité à l'état d'hydrate. La précipitation de la cellulose dans ces circonstances n'a donc rien d'étonnant.

Sur un nouveau réactif de la cellulose, par **M. J. B. HATKA** (3).

Lorsqu'on calcine dans un tube un mélange de cellulose pure (papier Berzelius très-divisé) avec de la quinidine, les vapeurs empyreumatiques qui se dégagent se condensent dans la partie supérieure du tube

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVIII, p. 370. 1859. Nos 21 et 22.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXII, p. 6.

(3) *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., T. IV, p. 865. Novembre 1859.

Digitized by Google

en une matière d'un beau rouge cramoisi. La quinidine peut être remplacée dans cette expérience par la cinchonidine, la cinchonine et même la quinine, quoique cette dernière donne une coloration moins belle. La sciure de bois, chauffée avec ces bases, montre la même réaction, déjà observée par M. Grahe (1), qui l'appliquait à l'analyse des écorces de quinquina. Ces écorces renfermant en effet des alcaloïdes cinchoniques en même temps que de la cellulose, montrent naturellement la réaction dont il s'agit, lorsqu'on en calcine un fragment dans un petit tube.

L'auteur s'est assuré que l'amidon, la dextrine, la gomme et le sucre donnent les mêmes phénomènes de coloration, lorsqu'on les calcine avec de la quinidine. Comme il ne donne aucune indication, ni sur les proportions à employer ni sur la sensibilité de la réaction qu'il décrit, il est difficile de se faire une idée de la portée de ses conclusions et de la valeur de la nouvelle méthode appliquée à la recherche de la cellulose et de ses congénères.

Recherches sur la matière colorante verte des feuilles, par M. E. FREMY (2).

Dans ce travail, l'auteur montre que la matière verte des végétaux n'est pas simple quant à sa couleur, mais qu'elle résulte du mélange ou de la combinaison d'un principe jaune avec un principe bleu, qu'il est parvenu à isoler tous deux.

Quand on introduit de l'alumine hydratée dans une solution alcoolique de chlorophylle, la matière colorante, retenue d'abord par l'alcool, ne se combine pas avec l'oxyde métallique. Si l'on ajoute une petite quantité d'eau, on voit l'alumine se changer en une laque verte très-foncée se rapprochent du bleu, tandis que l'alcool retient en dissolution une substance d'un très-beau jaune. Quand au contraire la solution est étendue d'une quantité d'eau considérable, toute la matière colorante s'unit à l'alumine et produit une laque d'un vert jaunâtre qui rappelle la coloration des feuilles. Ces expériences semblent donc indiquer que la matière colorante des feuilles est composée; mais on ne peut par ce moyen isoler le principe jaune et le principe bleu.

Quand on fait agir les divers dissolvants neutres sur les laques de chlorophylle, les résultats varient suivant la nature du dissolvant.

Quelques-uns, comme le sulfure de carbone, portent principalement

(1) *Chemisches Centralblatt*, p. 97. 1858.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 405. Février 1860.

Digitized by Google

leur action sur le composé d'alumine et de principe jaune; d'autres, comme l'éther, l'alcool ou l'essence de térébenthine, agissent d'une manière égale sur les différentes parties qui forment la laque et isolent la matière verte avec sa première teinte.

Par conséquent, la couleur verte est due réellement au mélange d'un corps bleu et d'un corps jaune.

Les corps réducteurs qui opèrent si facilement la décoloration de plusieurs principes colorants n'agissent pas sur la chlorophylle; mais sous d'autres influences, et principalement par l'action des bases, la matière verte des feuilles se change en une belle couleur jaune que l'alcool dissout avec facilité. Ce corps jaune peut contracter avec l'alumine une combinaison insoluble et former une belle laque jaune qui cède ensuite sa matière colorante aux dissolvants neutres, tels que l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

En soumettant cette substance jaune à l'action de quelques acides, surtout à celle de l'acide chlorhydrique, on peut rendre à l'alcool qui la tient en dissolution sa couleur verte primitive.

Pour séparer les deux matières colorantes qui donnent à la chlorophylle sa couleur verte, on introduit dans un flacon bouché à l'émeri un liquide composé de 2 parties d'éther et d'une partie d'acide chlorhydrique étendu d'une petite quantité d'eau, et on agite fortement le flacon, de manière à saturer l'acide chlorhydrique d'éther. En soumettant à l'action de ce liquide le corps qui provient de la décoloration de la chlorophylle et en agitant la liqueur pendant quelques secondes, l'éther prend une coloration d'un beau jaune, et l'acide chlorhydrique, réagissant sur la partie de la chlorophylle qui a été décolorée, reproduit une substance d'un bleu magnifique. Les deux couleurs ne peuvent pas se mélanger, puisqu'elles sont retenues par deux liquides différents; mais si on mêle l'éther et l'acide au moyen de l'alcool, on obtient immédiatement une teinte verte comparable à celle que présente la chlorophylle.

L'auteur donne le nom de *phylloxanthine* à la matière jaune soluble dans l'éther, et de *phyllocyanine* à la matière bleue qui reste en dissolution dans la liqueur acide. Le corps jaune qui résulte de l'altération de la phyllocyanine, et qui peut la reproduire sous certaines influences, sera étudié sous le nom de *phylloxanthéine*.

Pour séparer directement les deux substances colorées qui existent dans les feuilles, en un mot réduire le corps vert en matière jaune et en matière bleue, il suffit de soumettre à l'action du mélange d'acide chlorhydrique et d'éther la chlorophylle obtenue au moyen de l'al-

Digitized by Google

cool; on voit la matière verte brunir d'abord et se dédoubler ensuite en phyllocyanine qui colore en bleu la liqueur acide, et en phylloxanthine, qui donne à l'éther une belle teinte jaune. Cette expérience curieuse peut être faite soit avec de la chlorophylle, soit avec des feuilles vertes desséchées.

La substance jaune qui se trouve dans les jeunes pousses, et principalement dans les feuilles étiolées, se trouve exactement dans le même état que celle qui résulte de la décomposition de la chlorophylle, et on peut l'extraire au moyen de l'alcool et la transformer partiellement en matière bleue sous l'influence de l'éther et de l'acide chlorhydrique. Les feuilles étiolées soumises à l'action des vapeurs acides prennent une belle coloration verte.

Les feuilles qui jaunissent en automne ne contiennent plus de phyllocyanine et sont colorées uniquement par la phylloxanthine; par conséquent la phylloxanthine est beaucoup plus stable que la matière bleue; c'est elle qui apparaît en premier lieu dans les feuilles et qui se trouve encore dans les feuilles qui tombent.

Note sur quelques matières colorantes végétales, par M. E. FILHOL (1).

On connaît sous les noms de résine des fleurs (Marquart), de xanthogène (M. Hope), une substance à peine colorée quand elle est en solution dans les acides, et qui prend une belle couleur jaune quand on la met au contact des alcalis.

Cette matière est solide, d'un jaune légèrement vert, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle n'est pas volatile. Elle est fort analogue à la lutéoline, qu'elle accompagne dans la gaude; mais elle n'est pas cristallisable et volatile comme elle.

Les mousses et les plantes étiolées n'en contiennent pas; on n'en rencontre pas non plus dans les fleurs du Pelargonium zonale, du Papaver rheas, des sauges et des camellias. Ces fleurs prennent sous l'influence des alcalis une couleur bleue ou violette, sans le moindre mélange de vert; leur matière colorante est bien moins altérable sous l'influence de l'air et des alcalis que celle de la plupart des autres fleurs.

La xanthine, qui est un des principes colorants des fleurs jaunes, présente avec la chlorophylle de curieuses relations. Ainsi l'acide sulfurique colore la xanthine, comme la chlorophylle, en bleu; l'acide chlorhydrique étendu donne à la longue aux solutions alcooliques de

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 545. Mars 1860.

Digitized by Google

xanthine une teinte d'un vert magnifique comparable à celui de la chlorophylle, à cela près qu'il est presque bleu; l'acide concentré produit sur-le-champ la coloration verte. En traitant la xanthine par le procédé donné par M. Fremy pour l'analyse de la chlorophylle, on la dédouble nettement comme elle en jaune et en bleu.

La xanthine existe aussi dans certains fruits, et notamment dans les courges à pâte jaune.

Expériences relatives aux générations dites spontanées, par **M. L. PASTEUR** (1).

Dans ce travail l'auteur donne la preuve incontestable de l'existence dans l'air, à toutes les époques de l'année, de corpuscules organisés, et démontre que ces corpuscules sont des germes féconds de productions végétales ou d'infusoires.

Nous devons nous borner à l'énoncé de cet important résultat, les expériences de l'auteur étant plutôt du domaine de la physiologie que de celui de la chimie proprement dite.

CHIMIE ANIMALE

Sur l'existence de l'hypoxanthine, de la xanthine et de la guanine dans l'organisme, et sur l'abondance de la leucine dans le pancréas, par **M. SCHERER** (2).

L'oxyde xanthique de Marcet est contenu normalement dans la chair musculaire et dans le pancréas. La chair musculaire renferme en outre de l'hypoxanthine, substance identique avec la sarcine de M. Strecker, tandis que le pancréas contient, indépendamment de la xanthine, de la guanine, identique avec le corps extrait du guano.

Ces faits résultent des recherches suivantes :

I. *Examen de la chair de cheval.* — 40^{kil},3 de chair de cheval, débarrassée de graisse autant que possible et hachée, ont été macérés pendant 24 heures avec de l'eau distillée froide, puis exprimés. Cette chair a été introduite ensuite, en petites quantités, dans de l'eau bouillante et enlevée au bout de quelques minutes avec une écumoire. Cette opération a eu pour but de compléter la dissolution de substances peu solu-

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 303. Février 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 257. [Nouv sér., T. XXXVI.] Décembre 1859.

Digitized by Google

bles, telles que l'hypoxanthine, et d'un autre côté d'empêcher la dissolution de trop grandes quantités de gélatine.

L'extrait fait à froid a été coagulé par la chaleur, puis traité par l'eau de baryte aussi longtemps qu'il s'est formé un précipité. L'extrait obtenu a été précipité de même par l'eau de baryte; puis les liqueurs ont été portées à l'ébullition, filtrées et évaporées à une douce chaleur. Abandonnées à elles-mêmes dans un endroit froid pendant 8 jours, elles ont laissé déposer des cristaux de créatine. Les eaux mères, concentrées au bain-marie, ont laissé déposer à froid, au bout de 8 jours, une petite quantité de cristaux de créatine, en même temps qu'une masse amorphe et pulvérulente, formée par de l'hypoxanthine et de l'oxyde xanthique. On a pu facilement séparer par lévigation les deux substances : les cristaux lourds de créatine tombent facilement au fond de l'eau.

L'eau mère des cristaux de créatine et l'eau de lavage du dépôt amorphe et pulvérulent, mélange de xanthine et d'hypoxanthine, ont été réunies, étendues d'eau, et la solution, mélangée avec un excès d'acétate de cuivre, a été réduite aux deux tiers par l'évaporation. Le précipité assez abondant ainsi formé a été recueilli sur un filtre et lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que celle-ci passât incolore. Ce qui est resté sur le filtre a été dissous ensuite dans une grande quantité d'eau et d'acide chlorhydrique; la solution encore chaude a été décomposée par l'hydrogène sulfuré, portée à l'ébullition et filtrée bouillante.

Par la concentration la liqueur, faiblement colorée en jaune, a pris une teinte foncée et a laissé déposer peu à peu de petites croûtes cristallines brunâtres, d'un corps difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique. On a séparé ces croûtes à plusieurs reprises, après avoir laissé refroidir la liqueur. Finalement on a évaporé celle-ci jusqu'à consistance sirupeuse et on a laissé refroidir. Elle s'est prise en une bouillie épaisse, remplie d'aiguilles fortement colorées en brun.

Le dépôt amorphe et pulvérulent dont il a été question plus haut, traité par l'acétate de cuivre, s'est comporté exactement de la même manière.

A la bouillie épaisse et remplie de cristaux on a ajouté de l'acide chlorhydrique et on a chauffé doucement. Tout s'est dissous en une liqueur brune, sauf une petite quantité d'une matière qui se comportait comme les croûtes cristallines mentionnées plus haut. La solution chlorhydrique a été digérée avec du charbon animal, jusqu'à ce qu'elle fût incolore, et évaporée de nouveau jusqu'à cristallisation. Ce traitement a été répété jusqu'à ce que la liqueur ne se colorât plus par

Digitized by Google

l'évaporation. Les cristaux obtenus finalement à l'état de pureté étaient presque incolores, brillants, prismatiques. Ils constituent du chlorhydrate d'hypoxanthine :

$$C^{10}H^4Az^4O^2,HCl + 2HO$$

Évaporé à plusieurs reprises avec de l'eau, le chlorhydrate cristallisé pur perd l'acide chlorhydrique qu'il renferme ; en traitant finalement le résidu par l'ammoniaque, on lui enlève les dernières traces d'acide. Après quelques lavages à l'eau froide on obtient l'hypoxanthine à l'état de pureté.

Elle constitue une poudre d'une blancheur éclatante. Une partie d'hypoxanthine exige pour se dissoudre 84 à 134 parties d'eau bouillante et 933 à 2905 parties d'eau froide. Sa solubilité est beaucoup augmentée par une trace d'acide chlorhydrique.

La solution d'hypoxanthine, saturée à froid, ne donne pas de précipité à froid avec une solution d'acétate de cuivre ; mais lorsqu'on chauffe la liqueur presque jusqu'à l'ébullition, la combinaison cuivrique s'en sépare sous forme de flocons verts amorphes. Le précipité se dissout dans les acides acétique et chlorhydrique. Les acétates de plomb neutre ou basique n'occasionnent que des troubles insignifiants dans la solution d'hypoxanthine ; le sublimé y forme un précipité floconneux, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le nitrate d'argent précipite l'hypoxanthine complétement en flocons blancs. Ce précipité, presque insoluble dans l'acide nitrique froid, se dissout dans l'acide bouillant et se dépose presque complétement par le refroidissement en jolies aiguilles microscopiques. Il ne se colore pas à la lumière.

Dans les acides minéraux et dans l'ammoniaque, l'hypoxanthine se dissout abondamment, surtout à chaud.

Sa solution dans l'acide nitrique laisse déposer par le refroidissement d'épais cristaux prismatiques. Lorsqu'on ajoute de l'acide phosphomolybdique à la solution nitrique renfermant un excès d'acide, il se forme un précipité jaune très-abondant. Celui-ci se dissout lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'acide nitrique et se dépose par le refroidissement de la solution en une poudre dense qui représente, sous le microscope, des cubes jaunes.

Lorsque l'*hypoxanthine parfaitement pure* est évaporée sur la lame de platine avec une petite quantité d'acide nitrique, il reste un résidu *blanc* ou à *peine jaunâtre*. Au contact de la soude caustique ce résidu devient *jaune citron* ou *rouge pâle*, sans que cette coloration passe au

Digitized by Google

pourpre lorsqu'on chauffe. *Ce n'est qu'à l'état de mélange avec l'oxyde xanthique que l'hypoxanthine donne un résidu jaune* se colorant au contact de la soude en *rouge intense*, et *rouge violet* quand on chauffe.

A l'analyse l'hypoxanthine pure a donné des résultats conduisant à la formule :

$$C^{10}H^4Az^4O^2.$$

Ce corps est par conséquent identique avec la substance que M. Strecker a décrite récemment sous le nom de sarcine (1).

Les croûtes cristallines brunâtres peu solubles dans l'acide chlorhydrique, et dont il a été question plus haut, étaient difficilement solubles dans l'eau froide ou chaude, mais se sont dissous complétement par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique. La solution s'est décolorée complétement par le charbon animal. Par l'évaporation elle s'est de nouveau colorée quelque peu ; mais le résidu ayant été repris par l'acide chlorhydrique et par le charbon animal, on a obtenu par une nouvelle concentration des croûtes cristallines incolores dont la quantité a augmenté peu à peu. Elles ont été lavées sur un filtre avec de l'acide chlorhydrique étendu. L'eau mère a été évaporée presque jusqu'à siccité, et le résidu a été traité de même par l'acide chlorhydrique étendu.

Le corps ainsi obtenu était du chlorhydrate d'oxyde xanthique. On l'a décomposé par l'ammoniaque, et après avoir évaporé à siccité on a enlevé le chlorhydrate d'ammoniaque par des lavages à l'eau. La xanthine est restée sous la forme d'une poudre parfaitement incolore et à peine soluble dans l'eau froide. Les caractères suivants ne laissent aucun doute sur l'identité de cette poudre avec l'oxyde xanthique ou la xanthine.

Après une digestion de 24 heures, il a fallu 1650 d'eau à 15° pour dissoudre une partie de la poudre blanche; le résidu ayant été mis en digestion avec une nouvelle quantité d'eau, il en a fallu 2901 parties; enfin, après un troisième traitement du résidu avec de l'eau à 45° et une digestion à 12°, du jour au lendemain une partie de ce résidu ne s'est dissoute que dans 9488 d'eau. Il semblerait d'après cela que la substance devient moins soluble à mesure que le traitement par l'eau se prolonge. Peut-être passe-t-elle à l'état cristallin, comme M. Strecker l'a observé pour l'acide paracholique. D'après trois expériences, le corps obtenu exige pour se dissoudre 1147, 1154 et 1166 d'eau bouillante.

Dans l'acide chlorhydrique froid il se dissout difficilement, mais n'y

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LV, p. 345.

Digitized by Google

est point insoluble; la solution laisse déposer par l'évaporation le chlorhydrate. Dans l'acide nitrique étendu il se dissout à chaud plus facilement que dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on évapore au bain marie la solution nitrique, elle laisse déposer par le refroidissement des paillettes cristallines ou une poudre amorphe et blanche. Lorsqu'à la solution nitrique renfermant un excès d'acide on ajoute du nitrate d'argent, il ne se forme de précipité ni à chaud ni à froid; cependant la liqueur se trouble par un repos prolongé ou lorsqu'on enlève par l'ammoniaque la plus grande partie de l'acide nitrique. L'acide phosphomolybdique forme dans la solution nitrique un abondant précipité jaune, soluble dans l'acide nitrique moyennement concentré et bouillant.

Les alcalis caustiques, et notamment l'*ammoniaque*, dissolvent beaucoup plus facilement la poudre blanche dont il s'agit; la solution ammoniacale laisse déposer par l'évaporation une masse brillante d'un blanc jaunâtre, feuilletée, mais non cristallisée.

Lorsqu'on traite cette solution ammoniacale par l'acide chlorhydrique, il se forme un precipité blanc, floconneux, très-abondant; ce précipité se redissout dans l'ammoniaque. Avec le nitrate d'argent la solution ammoniacale donne un précipité abondant, floconneux, blanc jaunâtre. Ce précipité, qui ne disparaît pas lorsqu'on fait bouillir la liqueur, se dissout dans l'acide nitrique étendu et bouillant, et s'en sépare par le refroidissement sous la forme d'une masse gélatineuse.

Dans la solution ammoniacale faible l'*acétate de cuivre* forme, surtout à chaud, un précipité vert clair qui se dépose rapidement et qui apparaît sous le microscope en petites masses granuleuses. Dans un excès d'ammoniaque ce précipité se dissout avec une couleur azurée.

Le sublimé corrosif donne un précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique; le nitrate mercurique donne de même un précipité blanc, floconneux, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique étendu et froid, soluble dans l'acide nitrique bouillant.

Dans la *potasse caustique* étendue le corps se dissout abondamment, surtout à chaud, et est séparé en grande partie de cette solution par l'acide carbonique.

Soumise à l'analyse, la substance dont on vient de décrire les caractères a donné des nombres conduisant à la formule :

$$C^{10}H^{4}Az^{4}O^{4}$$

Ainsi sa composition et ses propriétés établissent également son identité avec l'oxyde xanthique de Marcet, la xanthine de MM. Wöhler et

Digitized by Google

Liebig, et le corps récemment préparé par M. Strecker avec la guanine (1).

II. *Traitement du pancréas.* — 11kil,2 de pancréas, hachés en menus morceaux, ont été soumis pendant 5 minutes à l'ébullition avec de l'eau bouillante, puis passés à travers un linge. Le résidu a été délayé de nouveau dans l'eau bouillante, puis exprimé. Les liqueurs filtrées ont été précipitées par l'eau de baryte, puis par l'acétate de cuivre, et le précipité cuivrique a été traité par l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, selon le procédé qui a été décrit plus haut (p. 148) d'une manière détaillée. La solution chlorhydrique a laissé déposer des cristaux colorés en brun, comme la solution correspondante, obtenue avec le liquide musculaire. Mais par une plus grande concentration, de longues aiguilles sont venues se mêler à ces cristaux. Ces cristaux prismatiques ressemblaient beaucoup au chlorhydrate d'hypoxanthine. Seulement, desséchés et mis en contact avec de l'eau, ils se sont montrés beaucoup moins solubles. D'un autre côté, lorsqu'on les traitait par l'ammoniaque et qu'on évaporait à siccité, il restait un résidu presque insoluble dans l'eau froide aussi bien que dans l'eau bouillante. Ce résidu se dissolvait beaucoup plus difficilement dans l'ammoniaque que l'hypoxanthine. Évaporé avec l'acide nitrique, il laissait, comme la xanthine, une tache jaune, laquelle, au contact de la soude, se colorait en jaune rougeâtre, et non point en violet, comme fait la xanthine. Ces cristaux se distinguaient d'ailleurs du chlorhydrate de xanthine par une plus grande solubilité dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Par l'ensemble de ces caractères, le chlorhydrate qui vient d'être décrit s'est montré identique avec le *chlorhydrate de guanine* extrait du guano. Purifié par décoloration avec le charbon animal et par une nouvelle cristallisation, il a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule :

$$C^{10}H^{5}Az^{5}O^{2},HCl$$

La base de ce chlorhydrate a été mise en liberté en le traitant par l'ammoniaque, évaporant à siccité et épuisant le résidu par des lavages à l'eau bouillante.

On a ainsi obtenu une substance offrant la composition de la guanine pure $C^{10}H^{5}Az^{5}O^{2}$.

Les croûtes cristallines colorées en brun, peu solubles dans l'acide chlorhydrique, qui s'étaient déposées avant et en même temps que le

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LV, p. 347, et *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 276.

Digitized by Google

chlorhydrate de guanine, n'étaient autre chose que du chlorhydrate de xanthine. On en a extrait de la xanthine, dont on a pu reconnaître les propriétés et la composition.

On n'a point réussi à extraire de l'hypoxanthine du pancréas. Cette substance paraît y être remplacée par de la guanine.

Revenons à la liqueur séparée par la filtration du précipité formé par l'acétate de cuivre et renfermant la guanine et la xanthine. Cette liqueur renfermait encore des traces de ces substances, qu'on en a séparées à l'aide de l'acétate et du sous-acétate de plomb. Le cuivre et le plomb ayant été séparés par l'hydrogène sulfuré de la solution, celle-ci a été évaporée. Il s'en est déposé 180 grammes de leucine. D'après cela, 100 parties de pancréas ont donné 1,77 parties de leucine. On s'est assuré que cette quantité considérable de leucine est réellement contenue dans la glande fraîche et qu'elle n'est point le produit d'une décomposition putride déjà commencée.

Influence de l'acide arsénieux sur l'élimination des matériaux de l'organisme animal, par **MM. SCHMIDT et STUERZWAGE** (1).

L'introduction dans la circulation de petites doses d'acide arsénieux diminue de 20 à 40 % l'élimination d'acide carbonique et d'urée. Cet effet se produit très-rapidement, en particulier lorsque l'acide arsénieux est introduit directement dans les veines. Il est remarquable par son intensité chez les poules, qui se prêtent mieux à ce genre d'expériences que les chats, chez lesquels l'acide arsénieux provoque des vomissements, et par suite un état d'inanition qui suffit déjà pour diminuer la métamorphose des tissus.

L'ingestion d'acide arsénieux, accompagnée d'une nourriture suffisante, produit par suite, chez les animaux, une augmentation de poids.

Des doses plus considérables d'acide arsénieux occasionnent des phénomènes nerveux d'irritation de la moelle et de paralysie, phénomènes qui peuvent s'expliquer par un état de congestion des organes centraux, qu'on a toujours remarqué dans l'autopsie des animaux soumis à l'expérience.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVIII, p. 373. 1859. Nos 21 et 22.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur le calcul des densités des corps solides et gazeux à l'état de dissolution, par **M. H. SCHIFF** (1).

L'auteur rectifie quelques-unes des formules qu'il avait données dans ses précédents mémoires (2) pour le calcul des densités de certaines dissolutions salines. Il ajoute les formules relatives à quelques corps dont il ne s'était pas encore occupé indiquant : l'hyposulfite de soude, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide phosphorique, l'acide arsénique, etc., et des tableaux indiquant les densités des solutions de ces corps. Ce travail n'étant point de nature à être présenté en abrégé, nous renvoyons nos lecteurs au mémoire original.

Sur les changements de volume produits par la dissolution des sels, par **M. H. SCHIFF** (3).

M. Schiff avait fait voir dans un précédent travail qu'en général (le chlorhydrate d'ammoniaque fait seul exception) il se produit une contraction lorsqu'un sel se dissout dans l'eau. La série de sels qu'il vient d'examiner a confirmé ses conclusions. La contraction paraît en général varier très-peu pour des sels de composition analogue.

M. Schiff termine par l'examen d'un mémoire publié par M. G. F. Gerlach, et qui a pour titre : *Densités des solutions salines les plus employées*. Freiberg, 1859. Les nombres trouvés par M. Gerlach ne s'accordent pas entièrement avec ceux de M. Schiff. Le travail de celui-ci n'est pas de nature à être présenté en abrégé.

Les combinaisons formées par deux chlorures sont-elles des sels? par **M. P. P. DEHERAIN** (4).

L'auteur fait connaître dans les termes suivants l'idée qui l'a dirigé dans ce travail : « Le caractère le plus net d'un sel est la facilité « qu'il a d'échanger un de ses éléments binaires pour un autre de « même nature, dans certaines conditions déterminées par l'affinité et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 183. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 81 et 477.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 349. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Mars 1860.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, p. 85. Séance du 25 novembre 1859.

Digitized by Google

« les propriétés physiques des corps réagissants. Ce sont ces décom-
« positions que je me suis efforcé d'obtenir. »

Le bichlorure d'étain décompose la combinaison de chlorure de cuivre et de potassium :

$$SnCl^2 + CuCl,KCl = SnCl^2,KCl + CuCl.$$

Le nouveau composé cristallise en octaèdres.

Le bichlorure de cuivre et le chlorure de zinc précipitent de sa combinaison avec le chlorure de potassium le protochlorure de cuivre :

$$Cu^2Cl,KCl + CuCl = Cu^2Cl + CuCl,KCl$$
$$Cu^2Cl,KCl + ZnCl = Cu^2Cl + ZnCl,KCl.$$

Les chlorures de potassium, de sodium, d'ammonium chassent le chlorure de plomb de sa combinaison avec le chlorure de mercure.

L'auteur donne un très-grand-nombre d'exemples de décompositions analogues, et il montre qu'elles s'opèrent dans les mêmes circonstances que les décompositions des sels oxygénés les uns par les autres.

Si les chlorures des métalloïdes ne peuvent pas donner de composés doubles comme les chlorures des métaux, cela tient à ce qu'ils constituent essentiellement des anhydrides; et par suite ils ne doivent pas donner des sels, mais des amides.

Sur l'équivalent du brome, par M. W. WALLACE (1).

Les divergences qui subsistent aujourd'hui encore sur la détermination de l'équivalent du brome, équivalent auquel les chimistes ont attribué des valeurs très-différentes, depuis 75,4 (Balard) jusqu'à 80 (Marignac), ont engagé M. Wallace à reprendre l'étude de cette question. La méthode dont il a fait usage est basée sur l'analyse non plus du bromure alcalin, qu'il est fort difficile de débarrasser du chlore, mais sur celle du bromure d'arsenic, composé d'une purification extrêmement facile. Ce corps, en effet, distille aisément et à une température beaucoup plus élevée que le chlorure. Pour ces expériences M. Wallace l'a préparé en unissant directement le brome et l'arsenic, soumettant le produit à la distillation jusqu'à ce qu'une grande partie du produit eût distillé en entraînant tout le chlorure, séparant alors le résidu, le distillant de nouveau, le laissant cristalliser lentement, et rejetant les eaux mères avant que la masse entière ne fût à l'état solide. En répétant plusieurs fois ce traitement et en opérant, dans trois expériences différentes, sur les beaux prismes rhomboïdaux ainsi obtenus, M. Wallace a obtenu pour l'équivalent du brome les nombres 79,756 — 79,754 — 79,705,

(1) *Philosophical Magazine*, T. XVIII, p. 279. N° 120. Octobre 1859.

Digitized by Google

dont la moyenne est 79,74. La méthode suivie par lui pour cette détermination est celle dont M. Pelouze avait fait usage pour établir l'équivalent de l'arsenic [75], et repose sur la formation du bromure d'argent.

Sur l'équivalent du lithium, par M. J. W. MALLET (1).

M. Mallet, qui avait précédemment déduit de l'analyse du chlorure de lithium le chiffre 6,95 pour l'équivalent du lithium (2) a repris cette détermination par une autre méthode. Il a précipité le sulfate de lithine, séché à une température inférieure au rouge, par une solution titrée de chlorure de barium. Cette solution titrée avait été préparée avec un poids connu de chlorure de barium BaCl + 2HO séché à 27°, et le titre avait été vérifié en décomposant au moyen de la liqueur des quantités connues de sulfate de soude et de sulfate de magnésie anhydres.

Pour précipiter complétement un équivalent de sulfate de soude, il a fallu (A) 121,80 parties de chlorure de barium (BaCl + 2HO), et pour un équivalent de sulfate de magnésie (B) 122,12 parties. Le chiffre théorique est 122,1.

Deux expériences faites sur le sulfate de lithine et calculées avec les nombres précédents ont donné, pour l'équivalent du lithium, 6,92 et 6,95 en partant de (A), et 7,07 et 7,09 en partant de (B).

M. Mallet pense qu'on peut, en conséquence, admettre le nombre 7 pour l'équivalent du lithium.

Ce chiffre s'éloigne de celui (6,5) obtenu par M. Troost (3) par l'analyse du carbonate de lithine séché à 260°.

CHIMIE MINÉRALE

Sur la polarité chimique de l'oxygène, par M. SCHOENBEIN (4).

Nous avons fait connaître à nos lecteurs (5) les idées de M. Schönbein concernant l'existence de deux espèces d'oxygène actif, savoir : l'oxy-

(1) *Silliman's American Journal of Science* [2], XXVIII, p. 244.— *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 244. [Nouv. sér., T. XXXVII]. Février 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CI, p. 370.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LI, p. 108.

(4) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVIII, p. 471. 1859. N° 11.

(5) *Répert. de Chimie pure*, T. I, p. 205.

Digitized by Google

gène actif négatif ou ozone, l'oxygène actif positif ou antozone, lesquels, par leur combinaison, donnent lieu à l'oxygène ordinaire. Celui-ci est capable, selon l'auteur, de se dédoubler, en certaines circonstances, en oxygène positif et en oxygène négatif, réaction que M. Schönbein désigne sous le nom de *polarisation chimique de l'oxygène*. Dans une série de mémoires publiés récemment, il cherche à démontrer que l'oxygène se polarise dans les combustions lentes, dans l'électrolyse, et en général dans les circonstances qui donnent lieu à la production de l'ozone (1). Celui-ci étant de l'oxygène négatif, il doit se produire en même temps que l'ozone de l'oxygène positif. M. Schönbein admet qu'il en est ainsi : selon lui, l'oxygène positif n'est point mis en liberté, mais se combine à l'eau pour former de l'eau oxygénée.

Le principal objet et le résultat le plus remarquable des travaux dont nous rendons compte est de démontrer la présence de l'eau oxygénée dans les combustions lentes et dans l'électrolyse.

Lorsqu'on abandonne pendant 18 à 24 heures à l'air libre, et à une température de 16 à 20°, un certain nombre de bâtons de phosphore à moitié recouverts d'eau, la liqueur acide que l'on obtient ainsi possède exactement les propriétés qui appartiennent à un mélange d'acide phosphoreux et d'eau oxygénée, et que l'auteur indique avec soin (2). Il conclut qu'il se forme de l'eau oxygénée pendant la combustion lente du phosphore.

En ce qui concerne la quantité d'eau oxygénée qui se produit dans cette circonstance, il cite l'expérience suivante : Après avoir abandonné à l'air six bâtons de phosphore assez larges, longs de 16 centimètres environ, et plongeant à moitié dans l'eau à 18°, il a obtenu au bout de 20 heures un liquide acide dont 10 centimètres cubes ont dégagé 12 centimètres cubes d'oxygène ordinaire au contact d'une solution de permanganate de potasse.

C'est un fait connu depuis longtemps que pendant la combustion lente de l'éther il se dégage de l'ozone ou un corps analogue à l'ozone.

(1) Une des méthodes les plus propres à la préparation de l'ozone consiste à décomposer le peroxyde de barium par l'acide sulfurique (Houzeau). Nous avons pu nous assurer que l'on obtient ainsi de l'oxygène très-riche en ozone. D'après les idées de M. Schönbein, il devrait se dégager, dans cette circonstance, de l'oxygène positif. En effet, l'eau oxygénée et le peroxyde de barium sont des antozonides et renferment de l'oxygène positif. Mais il est facile de s'assurer, au contraire, que l'ozone, mis en liberté dans cette réaction, ne se distingue en rien de l'ozone ordinaire. Il y a là, ce nous semble, une contradiction manifeste entre les théories de M. Schönbein et les faits. A. W.

(2) Dans une publication postérieure dont nous rendrons compte prochainement, M. Schönbein indique un certain nombre de réactions propres à déceler, selon lui, les plus petites traces d'eau oxygénée.

Digitized by Google

Comme il résulte des recherches précédemment exposées que dans la combustion lente du phosphore la formation de l'ozone est accompagnée de la production de l'eau oxygénée, on pouvait en conclure que ce dernier corps se formerait peut-être pendant la combustion lente de l'éther. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Pour opérer la combustion lente de l'éther on introduit environ 1 gramme d'éther et plusieurs grammes d'eau dans un flacon de 1 litre environ, et l'on plonge ensuite dans le vase une spirale de platine formée par un fil un peu gros et dont l'extrémité a été portée au rouge. La vapeur d'éther brûle lentement dans ces conditions aux dépens de l'air du flacon, et il se forme une petite quantité d'eau oxygénée qui reste en dissolution dans l'eau, si l'on agite vivement le liquide avec l'air du flacon.

L'eau oxygénée se forme dans cette circonstance par la combinaison de l'oxygène positif avec l'eau. Quant à l'oxygène négatif, M. Schönbein admet qu'il se combine à l'éthylène (élayle) de l'éther pour former de l'éthylène ozoné. Il cite à l'appui de sa manière de voir l'expérience suivante :

Lorsqu'on introduit du gaz oléfiant dans un grand ballon de 30 litres renfermant de l'ozone préparé à l'aide du phosphore et soigneusement lavé, on voit apparaître au moment du mélange un nuage blanc, et il se forme un corps doué des propriétés suivantes : il irrite fortement les yeux, il bleuit rapidement le papier ioduré et amidonné. Lorsqu'on introduit de l'eau dans le ballon, celle-ci rougit immédiatement le papier de tournesol et bleuit d'une manière très-intense le papier ioduré et amidonné. Mais bientôt le liquide perd cette dernière propriété, en même temps que sa réaction acide augmente. A ce moment il renferme une quantité très-sensible d'acide formique produit par la transformation de l'éthylène ozoné.

Le produit de la combustion lente de l'éther possède des propriétés qui y indiquent à la fois la présence de l'eau oxygénée et la présence de l'éthylène ozoné. Il bleuit immédiatement le papier ioduré et amidonné et rougit le papier de tournesol; l'acide produit possède tous les caractères de l'acide formique.

L'auteur confirme le fait bien connu des physiciens (Meidinger), de la formationde l'eau oxygénée par l'électrolyse de l'eau dans certaines conditions de température. Il fait remarquer que ces conditions (température basse) sont les mêmes que celles qui donnent naissance à l'ozone. Il admet que le courant voltaïque exerce sur l'oxygène ordinaire contenu dans l'eau une action polarisante analogue à celle que le phos-

Digitized by Google

phore et l'éther en voie d'oxydation exercent sur l'oxygène libre. Il voit dans ce fait de la polarisation chimique de l'oxygène contenu dans l'eau, et dans sa séparation en oxygène positif et en oxygène négatif, la cause première de la décomposition électrolytique.

M. Schönbein admet que lorsque l'eau oxygénée se décompose sous l'influence du platine, une partie de l'oxygène positif se convertit en oxygène négatif par l'action de contact du platine; que cet oxygène négatif se combine ensuite au reste de l'oxygène positif de l'eau oxygénée pour former de l'oxygène ordinaire. C'est pour expliquer comment il se fait que dans la décomposition de l'eau oxygénée par le platine il ne se dégage point d'oxygène positif, mais bien de l'oxygène ordinaire, que l'auteur entasse ainsi hypothèse sur hypothèse.

De la production de l'ozone au moyen d'un fil de platine rendu incandescent par un courant électrique, par **M. F. P. LEROUX** (1).

Si on s'approche d'un fil de platine, pas trop gros, rendu incandescent par un courant électrique, de telle sorte que le courant ascendant d'air chaud qui vient de baigner ce fil entre directement dans les narines, on sent une vive odeur d'ozone. Si l'on dispose au-dessus du fil un entonnoir en verre surmonté lui-même d'une cheminée en verre, on peut constater que des papiers amidonnés iodurés sont immédiatement bleuis par l'air qui y arrive après s'être échauffé au contact du fil de platine (2).

Sur l'oxydation directe de l'acide chlorhydrique, par **M. ODLING** (3).

Si l'on fait passer un courant d'air chargé d'acide chlorhydrique dans une solution de permanganate de potasse acidulée par l'acide sulfurique et chauffée au bain-marie, on voit distiller un liquide qui ne renferme pas de chlore, mais dégage l'odeur caractéristique de l'acide hypochloreux $HClO$. Ce liquide possède une réaction faiblement acide et des propriétés décolorantes qu'il conserve encore après avoir été maintenu une heure à une température de 100° centigrades. Concentré à un petit volume et saturé par la potasse caustique, il fournit des cristaux de chlorate de potasse. L'auteur représente les

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 691. Avril 1860.

(2) Il serait très-important de faire cette expérience dans un courant d'air sec. S'il se formait de l'ozone dans ces conditions, ce fait suffirait pour ruiner les idées de M. Schönbein concernant la production de l'ozone en vertu d'une polarisation de l'oxygène ordinaire. Que deviendrait en effet l'oxygène positif formé en même temps que l'ozone (oxygène négatif)? A. W.

(3) *Chemical News*, T. I, p. 141. N° 12. Février 1860.

Digitized by Google

acides du chlore de la manière suivante, en considérant les acides hydratés comme les produits d'oxydation de l'acide chlorhydrique :

HCl	acide chlorhydrique
$HClO$	hypochloreux
$HClO^2$	chloreux
$HClO^3$	chlorique
$HClO^4$	perchlorique.

Sur l'acide phosphorique anhydre, par **M. LAUTEMANN** (1).

Si l'on regarde l'acide phosphorique monobasique comme renfermant le radical PhO^4, on doit s'attendre à pouvoir obtenir un chlorure PhO^4Cl. Cependant, lorsqu'on chauffe ensemble dans une cornue de l'acide phosphorique anhydre et du chlorure de sodium fondu et pulvérisé, il ne se produit point de composé de cette espèce; mais il distille simplement de l'oxychlorure de phosphore $PhCl^3O^2$.

En faisant cette expérience, M. Lautemann a eu l'occasion de remarquer que l'acide phosphorique anhydre est plus volatil qu'on ne l'admet en général, et qu'il peut être sublimé complétement dans un tube de verre, sauf les portions qui sont immédiatement en contact avec le verre, par la flamme d'une simple lampe à alcool.

Sur l'aluminium battu, par **M. WOEHLER** (2).

L'aluminium battu de M. Degousse (3) brûle dans l'air avec éclat; il brûle dans l'oxygène, en donnant une lumière éblouissante. L'alumine formée présente la dureté du corindon.

L'aluminium en fils fins brûle dans l'oxygène comme le fer; mais la combustion ne continue pas, à cause de la fusibilité trop grande des fils.

L'aluminium battu décompose l'eau à 100°, quoique lentement. Il commence par prendre une irisation couleur de bronze, puis devient translucide après plusieurs heures d'ébullition. En chauffant la poudre restante avec de l'acide chlorhydrique étendu, on dissout le métal non oxydé, et l'alumine reste sous forme de lamelles insolubles dans l'acide bouillant.

Ces observations confirment les premières indications données par M. Wöhler sur les propriétés de l'aluminium, lorsqu'il n'est pas obtenu en masses compactes.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 240. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 249. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

(3) Voir *Répertoire de Chimie appliquée*, T. I, p. 435.

Digitized by Google

Sur une combinaison de titane et d'aluminium, par M. WOEHLER (1).

On a fondu dans un creuset d'argile 10 grammes d'acide titanique, 30 grammes de cryolithe, 30 grammes d'un mélange d'équivalents égaux de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, et 5 grammes d'aluminium. Le mélange a été maintenu environ une heure à la température de la fusion de l'argent.

Après l'opération, l'aluminium est devenu lamelleux, et laisse, lorsqu'on le dissout dans la soude caustique, une quantité notable de lames cristallisées brillantes, brunes par irisation, mais qui deviennent incolores lorsqu'on les humecte avec de l'acide chlorhydrique étendu.

Ces lamelles sont formées d'une combinaison d'aluminium avec du titane et du silicium. Leur densité est de 3,3; elles sont infusibles au chalumeau, et s'irisent sans s'oxyder davantage. Chauffées au rouge dans le chlore, elles brûlent avec éclat, en donnant des chlorures de titane, de silicium et d'aluminium. L'acide chlorhydrique les attaque lentement avec dégagement d'hydrogène et formation d'oxyde de silicium. La solution est violette; les alcalis y produisent un précipité brun noir, qui devient peu à peu bleu, puis blanc. L'acide azotique oxyde les lamelles énergiquement.

Les éléments renfermés dans cette combinaison paraissent pouvoir s'unir en diverses proportions.

Dans une autre expérience, où le mélange a été porté à la température de la fusion du nickel, on a obtenu une combinaison plus riche en silicium, d'une couleur plus blanche et d'une densité de 2,7 seulement.

Sur l'azoture du zirconium, par M. J. W. MALLET (2).

Dans un essai fait pour obtenir le zirconium cristallisé, l'auteur a placé un morceau d'aluminium et du zirconium en poudre (obtenu par réduction du fluorure double de zirconium et de potassium par le sodium) dans un creuset de chaux soigneusement bouché avec de la chaux, et a maintenu le tout pendant une heure à la température de fusion du platine, dans un fourneau à vent. Il a obtenu une masse poreuse grise renfermant des globules d'aluminium. Cette masse, traitée par l'acide chlorhydrique faible, a laissé des lamelles noires

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 248. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

(2) *Silliman's American Journal of Science* [2], T. XXVIII, p. 346. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 362. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Mars 1860.

Digitized by Google

brillantes, qui étaient peut-être du zirconium, et des veines d'une substance brillante, montrant au microscope la forme cubique, à peu près inattaquable aux acides, même à l'eau régale, et aux alcalis, mais dégageant de l'ammoniaque en abondance par fusion avec la potasse.

M. Mallet a encore obtenu de l'azoture de zirconium plus ou moins pur, sous forme d'une poudre grise, en faisant passer de l'ammoniaque sur du zirconium chauffé au rouge ou sur du chlorure de zirconium anhydre, et enfin en faisant passer du cyanogène sur du zirconium au rouge. Dans ce dernier cas la poudre paraît avoir renfermé du carbone, peut-être une combinaison de cyanure de zirconium avec de l'azoture de zirconium.

L'ammoniaque et le cyanogène ont donné lieu, au rouge sombre, au contact du zirconium en poudre, à une ignition vive et passagère, due peut-être à la présence d'une petite quantité d'hydrate de zircone.

Sur une combinaison de permanganate et de manganate de potasse, par **M. A. GORGEU** (1).

L'auteur obtient cette combinaison de manganate et de permanganate par l'union directe des deux sels : elle se dépose de la solution en très-petits cristaux.

M. de Senarmont en a déterminé la forme cristalline, qui appartient au système du prisme oblique symétrique. Le manganate et le permanganate cristallisent dans le système du prisme rhomboïdal droit.

Son analyse conduit à la formule :

$$Mn^2O^7,KO+2(MnO^3,KO)$$

Le manganèse ne forme avec l'oxygène qu'un acide, l'acide manganique, par **M. T. L. PHIPSON** (2).

Le permanganate de potasse n'est autre chose, d'après l'auteur, que du bimanganate de potasse $KO(MnO^3)^2$ correspondant au bichromate et au bisulfate anhydre de la même base. Il est anhydre comme eux, et il cristallise aussi en des formes dérivées du prisme rhomboïdal.

Le bimanganate, quoique anhydre, attire un peu d'humidité de l'atmosphère et peut donner au bain-marie plus de 1,50 % d'eau. Cette eau n'y existe pas en combinaison. Quand on fait l'analyse du sel desséché pendant plusieurs heures à 100°, on trouve des nombres qui conduisent à la formule

$$KO,(MnO^3)^2$$

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 610. Mars 1860.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 694. Avril 1860.

Digitized by Google

Le bimanganate de baryte est soluble, le manganate neutre forme un précipité violet; aussi le bimanganate de potasse ne donne pas de précipité avec les sels de baryte, tandis que le manganate de potasse les précipite en violet. Un courant d'air privé d'acide carbonique ne décompose pas le manganate de potasse; mais l'acide carbonique lui enlève de la potasse et le transforme en bimanganate,

$$2(KO,MnO^3) + CO^2 = KO,CO^2 + KO(MnO^3)^2$$

La solution prend alors la teinte rouge du bimanganate.

L'acide manganique est le corps qu'on a appelé jusqu'à présent l'acide permanganique; c'est un acide faible qui ne décompose pas les carbonates.

Sur les carbonates d'alumine de chrome et de fer, par **M. J. BARRATT** (1).

M. Wallace a publié (2) des analyses d'après lesquelles il attribue des formules déterminées aux carbonates d'alumine, de chrome et de fer; M. Barratt a repris la même étude, et, en opérant par la méthode décrite par M. Wallace, il est arrivé aux conclusions suivantes : le carbonate d'alumine n'existe pas; le produit analysé par M. Wallace n'était que de l'alumine renfermant un peu d'acide carbonique qu'une simple trituration avec de l'eau peut lui enlever. Le carbonate de chrome possède bien la formule $Cr^2O^3,CO^2,4HO$; le carbonate de fer est $3Fe^2O^3,CO^2 + 8HO$, et non pas, comme l'avait indiqué M. Wallace, $3Fe^2O^3,CO^2 + 16HO$.

Sur les sulfures doubles de fer et de cuivre, par **M. FIELD** (3).

Dans ces composés, suivant M. Field, le cuivre se rencontre toujours à l'état de sulfure Cu^2S, tandis que le fer se trouve à un état de sulfuration quelconque. En outre, par des lavages, si l'on ajoute à un composé de ce genre en fusion de l'oxyde ou du carbonate de cuivre, on voit peu à peu la proportion de fer diminuer et enfin ce dernier métal disparaître entièrement, de telle sorte que le composé s'est entièrement transformé en sulfure de cuivre Cu^2S.

(1) *Chemical News*, T. I, p. 110. N° 10. Février 1860.
(2) *Répertoire, de Chimie pure*, T. I, p. 126.
(3) *Chemical News*, T. I, p. 103. N° 9. Février 1860.

Digitized by Google

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur la décomposition de l'acide carbonique par le cuivre métallique chauffé au rouge, par **M. LAUTEMANN** (1).

A la suite de la note de M. Ad. Perrot (2), dans laquelle ce dernier a fait voir que le cuivre pur ne décompose pas l'acide carbonique à la température rouge, M. Lautemann a repris ses expériences (3). Il avait été conduit à conclure que le cuivre très-poreux décompose l'acide carbonique, tandis que le cuivre en tournure ne jouit pas de cette propriété.

Maintenant, après un essai fait avec du cuivre pur très-poreux et dans lequel il n'y a pas eu décomposition de l'acide carbonique, il conclut que ce n'est pas *seulement* à la porosité du cuivre, mais à son impureté qu'il faut attribuer la décomposition remarquée dans certains cas. Pourquoi ne pas conclure franchement que le cuivre poreux et pur ne décompose pas l'acide carbonique, contrairement à l'opinion d'abord émise par M. Lautemann?

Note sur la présence du fluor dans les eaux et moyen d'en constater sûrement la présence, par **M. Ch. MÈNE** (4).

L'auteur, comme MM. Rose et Nicklès, a constaté la présence du fluor dans un certain nombre d'eaux naturelles. Il opère de la façon suivante :

Le résidu de l'évaporation de l'eau étant bien rassemblé, on l'introduit avec un excès d'acide sulfurique pur et concentré dans un ballon auquel on adapte un tube de verre plongeant dans de l'eau, et on chauffe. S'il y a du fluor, il se dépose de la silice gélatineuse dans l'eau; le caractère est plus évident en ajoutant de l'ammoniaque à l'eau où le gaz se décompose.

Cette réaction est plus sûre que celle qui consiste à faire attaquer une lame de verre, parce que l'acide sulfurique, en présence de la silice qui est contenue dans le résidu de l'eau, donne, non pas de l'acide fluorhydrique, mais bien de l'acide fluosilicique qui se décompose par l'eau de l'acide sulfurique, et qui en tous cas ne corrode pas le verre, ou du moins ne l'attaque que très-faiblement.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 238. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 215.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 333.

(4) *Comptes rendus*, T. L, p. 731. Avril 1860.

Digitized by Google

Méthode pour reconnaître l'acide nitrique par voie sèche, par **M. STEIN** (1).

On chauffe la substance à reconnaître dans un tube à essai avec du bisulfate de potasse ou de l'oxyde de plomb ; à la partie supérieure du tube on place une bande de papier à filtre humectée d'une solution légèrement acide de sulfate de fer pur. La présence des nitrates, lors même qu'ils sont en quantité trop faible pour qu'on aperçoive des vapeurs rouges, est parfaitement décelée par ce moyen ; dans ce cas, en effet, le papier se colore en brun jaunâtre. On peut ainsi accuser dans un mélange la présence de $\frac{1}{2000}$ d'acide nitrique. Le bisulfate de potasse ne doit pas être employé dans le cas où ce mélange renfermerait des chlorures, car le chlore dégagé pourrait colorer le papier. La présence du protoxyde de fer ou d'une grande quantité de matière organique est nuisible dans ce mode d'essai.

Dosage de l'acide phosphorique, par **M. Edmund W. DAVY** (2).

La méthode volumétrique que propose M. Edmund Davy est basée sur l'insolubilité du phosphate de peroxyde de fer. Plusieurs procédés de dosage au moyen de ce sel ont été déjà publiés, mais ils ont donné lieu à de sérieuses critiques, fondées sur l'incertitude de sa composition. M. Davy affirme cependant que si l'on opère dans les circonstances qu'il indique, le phosphate se présente avec une composition constante que l'on peut représenter par la formule Fe^2O^3,PhO^5, correspondant à une richesse de 72 parties d'acide phosphorique sur 80 parties de peroxyde. Voici comment il opère : Il dissout dans un léger excès d'acide chlorhydrique $6^{gr},4$ de fil de clavecin, ajoute de l'acide azotique et fait bouillir jusqu'à ce que la peroxydation soit complète; puis, au lieu de chasser l'acide par concentration, ce qui pourrait décomposer une partie du persel de fer, il ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'un léger précipité de peroxyde de fer apparaisse; ce précipité est ensuite redissous et la liqueur sursaturée par l'acide acétique; enfin la solution est étendue au volume de 1 litre et constitue alors la liqueur normale. Pour en faire usage on dissout le phosphate dans un acide, on précipite par l'ammoniaque, on redissout et on sursature par l'acide acétique, puis on verse dans cette solution la liqueur titrée de peroxyde de fer, jusqu'à ce que celle-ci se trouve en excès. Pour reconnaître ce point, M. Davy place l'une sur l'autre deux feuilles de papier à filtre;

(1) *Chemical News*, T. I, p. 131. N° 11. Février 1860.

(2) *Philosophical Magazine*. T. XIX, p. 181. N° 126. Mars 1860.

Digitized by Google

l'inférieure est imprégnée d'une solution d'acide gallique, la supérieure est à l'état ordinaire. Prenant alors une goutte de la liqueur où le phosphate de fer se trouve en suspension, il la dépose sur la feuille supérieure : celle-ci joue le rôle de filtre, retient le phosphate solide et ne laisse par suite arriver que la solution seule au contact de la feuille imprégnée d'acide gallique; si celle-ci contient un excès de fer, il se produit à sa surface une coloration rouge qui indique que la réaction est terminée. Telles sont les circonstances dans lesquelles, suivant M. Davy, le phosphate de fer possède la composition constante Fe^2O^3,PhO^5.

Dosage de l'acide phosphorique, par **M. SUTTON** (1).

Plusieurs chimistes, M. Leconte entre autres, ont déjà fait connaître des méthodes de dosage de l'acide phosphorique basées sur la précipitation du phosphate d'urane; celle que propose M. Sutton repose sur le même principe; elle consiste à dissoudre le phosphate soumis à l'analyse dans un acide quelconque, à saturer par l'ammoniaque et à sursaturer enfin par l'acide acétique. Dans cette liqueur on ajoute ensuite de l'acétate d'urane et on chauffe à l'ébullition; il se précipite alors du phosphate double d'urane et d'ammoniaque qui, soumis à la calcination, laisse un résidu de phosphate d'urane de la formule $PhO^5,2Ur^2O^3$; ce sel renferme 19,99 % d'acide phosphorique. Le procédé qui précède ne réussit que difficilement lorsque la liqueur renferme du fer; car le phosphate d'urane, en se précipitant, entraîne une certaine proportion de celui-ci à l'état de peroxyde : on parvient à éviter cet inconvénient en faisant passer le fer au minimum au moyen d'une solution de protochlorure d'uranium. Quant à l'alumine, elle ne peut être par ce moyen séparée de l'acide phosphorique. En somme, ce procédé est surtout applicable aux phosphates alcalins et à ceux de chaux, de baryte et de magnésie.

Sur le dosage du fer par réduction du peroxyde, par **M. MOHR** (2).

La méthode ordinaire pour le dosage du fer par les procédés volumétriques consiste, comme on sait, à peroxyder le protoxyde par une solution de permanganate ou de chromate de potasse. Quand le fer existe dans la liqueur à l'état de peroxyde, il faut opérer préalablement une réduction à l'état de sel de protoxyde, opération pour laquelle on

(1) *Chemical News*, T. I, p. 97. N° 9. Février 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 257. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Mars 1860.

Digitized by Google

emploie ordinairement le zinc. On conçoit qu'il serait plus simple de se servir immédiatement pour le titrage du fer d'une solution réductrice.

C'est ce moyen que M. Scherer vient d'essayer en employant comme agent réducteur l'hyposulfite de soude, et en regardant l'opération comme terminée lorsqu'une goutte d'hyposulfite ne produit plus de coloration violette dans la liqueur, celle-ci étant elle-même devenue incolore.

D'après M. Mohr, cette méthode ne peut pas servir telle qu'elle est indiquée, par la raison que pour terminer l'opération il faut ajouter un excès d'hyposulfite, et que cet excès ne peut pas être titré avec exactitude au moyen d'une solution d'iode, à cause de l'action décomposante qu'exercent les acides libres et la chaleur sur l'hyposulfite.

Il n'en est pas de même lorsqu'on commence par décomposer le sel de peroxyde de fer au moyen de l'acide iodhydrique, ou plutôt de l'iodure de potassium ajouté à la liqueur acide. Cette réaction se fait rapidement et complétement à la température de 60°; la réduction étant opérée, il ne reste plus qu'à déterminer, au moyen de l'hyposulfite de soude, la quantité d'iode mise en liberté.

On peut aussi réduire le peroxyde de fer en solution acide par le protochlorure d'étain; cette réduction n'est pas instantanée, mais elle se fait d'autant plus rapidement que les liqueurs sont plus concentrées et plus chaudes. Si l'on ajoute à une solution de perchlorure de fer de l'empois d'amidon et une goutte d'iodure de potassium, il s'y produit la coloration bleue de l'iodure d'amidon. L'addition d'une certaine quantité de protochlorure d'étain détruit la coloration bleue et laisse apercevoir de nouveau la couleur jaune du peroxyde de fer; mais après un certain temps, et tout à coup, la couleur bleue reparaît et la liqueur ne renferme plus de protochlorure d'étain. Ce phénomène est très-propre à faire reconnaître la fin de la réaction. On peut aussi s'assurer que la réaction est terminée au moyen de quelques gouttes de sulfocyanure de potassium; la couleur rouge que ce réactif produit dans les sels de peroxyde de fer est complétement détruite par l'addition d'une quantité suffisante de protochlorure d'étain.

L'auteur cite à l'appui plusieurs exemples de l'application de ces divers procédés, qu'il résume ainsi :

1er *procédé.* — Réduction du sel de peroxyde de fer par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, avec addition d'un peu d'amidon, à la température de 50 à 60°, et titrage au moyen de l'hyposulfite de soude, jusqu'à disparition de la couleur bleue.

Digitized by Google

2e *procédé.* — Même traitement, et titrage avec le protochlorure d'étain.

3e *procédé.* — Addition à la liqueur d'une certaine quantité de sulfocyanure de potassium et titrage par le protochlorure d'étain, à l'ébullition, jusqu'à décoloration complète.

L'oxydation du protoxyde de fer, dans le cas où l'on peut être obligé de la faire, s'effectue facilement avec le chromate de potasse ou avec le peroxyde de manganèse artificiel. En introduisant dans la solution chlorhydrique du sel de fer de petites portions de peroxyde de manganèse, on voit la couleur jaune du perchlorure de fer persister aussi longtemps qu'il reste du protochlorure. Dès que ce dernier est complétement passé à l'état de perchlorure, la couleur jaune est remplacée par la couleur vert olive du chlorure manganique.

CHIMIE ORGANIQUE

Recherches sur les radicaux organo-métalliques, par M. A. CAHOURS (1).

Nous avons inséré au tome Ier, p. 414 de ce Recueil, un extrait des recherches de M. Cahours sur les combinaisons de l'étain avec l'éthyle. L'auteur ayant fait paraître depuis un mémoire étendu sur ce sujet, nous nous empressons d'en donner ici une analyse étendue. Avant d'aborder les faits, M. Cahours expose les considérations suivantes:

Lorsqu'on met en présence deux corps simples susceptibles de s'unir directement, il existe pour ces corps un état de saturation qui présente un équilibre qu'on ne peut dépasser; tant que cet état n'est pas atteint, on peut ajouter au premier corps une nouvelle proportion du second.

Lorsqu'un corps simple forme avec d'autres plusieurs composés dont le terme de saturation est représenté par la formule

$$AB^x$$

(x étant un nombre entier fort simple), l'expérience montre qu'on peut former avec ce corps et les radicaux alcooliques des composés à différents états de saturation, que ces composés s'unissent à l'oxygène, au chlore, etc., et que l'affinité de ces corps pour l'oxygène, le chlore, va croissant à mesure qu'on s'approche du terme de saturation, les composés oxygénés, d'acides ou de neutres qu'ils étaient, marchant vers l'alcalinité de la manière la plus prononcée.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LVIII, p. 5. Janvier 1860.

Digitized by Google

L'arsenic et le méthyle offrent à cet égard un exemple frappant.

L'arsenic tend à former les deux groupements principaux AsX^3 et AsX^5; or on connaît les quatre composés : AsMe, $AsMe^2$, $AsMe^3$, $AsMe^4$.

Si nous mettons ces corps en présence d'un excès d'oxygène, de façon à obtenir des combinaisons à saturation, nous aurons quatre composés qui forment avec l'eau les produits suivants :

$AsMeO^4,2HO$	acide bibasique,
$AsMe^2O^3$ HO	acide monobasique,
$AsMe^3O^2$	corps indifférent,
$AsMe^4O$, HO	base énergique.

L'azote donne de même avec l'oxygène cinq groupements parfaitement définis, et dont le plus remarquable est le terme de saturation AzO^5.

Contrairement à ce qu'on observe avec l'oxygène, on n'a pu isoler qu'une seule combinaison de l'azote avec l'hydrogène, AzH^3, et il en est de même quand on remplace l'hydrogène par des radicaux alcooliques; mais si l'on n'a pu réaliser aucun composé d'azote et d'hydrogène correspondant à l'acide azotique, on en connaît du moins un grand nombre qu'on peut rapporter à ce type et qui sont compris dans la formule générale AzH^4Y. Citons comme exemples les composés AzX^4Cl,AzH^4Br, etc.

Au lieu de supposer dans ces corps l'existence du radical AzH^4, il est plus simple d'admettre que le gaz ammoniac, en s'unissant aux hydracides, produit un groupement particulier qui se rapporte au type AzH^5 (1), qui pour l'azote paraît être le terme de saturation des combinaisons qu'il est susceptible de former.

Il en est de même de la triméthylamine, de la triéthylamine, etc., $AzMe^3$, AzE^3, qui peuvent fixer MeCl, ECl, pour former des composés appartenant au groupement AzX^5.

Si l'ammoniaque et ses dérivés ne fixent pas directement 2 équivalents d'oxygène, de chlore, etc., pour former des composés qui rentrent dans ce groupement, cela tient d'une part à la grande alcalinité de ces produits, à la très-grande affinité du chlore et du brome pour l'hydrogène, et aux faibles tendances de l'azote à entrer en combinaison ; mais il n'en est pas de même pour les composés correspondants

(1) Nous avons exprimé la même idée sous une autre forme, en admettant que l'ammoniaque joue le rôle d'un radical diatomique capable de s'unir à 2 molécules monoatomiques. HCl représente en effet 2 unités de combinaison (*Ann. de Chimie et de Phys.*, 3e sér., T. LV, p. 473). Nous ferons remarquer d'ailleurs que cette idée n'exclut en aucune façon l'hypothèse de l'ammonium monoatomique. En effet, lorsque du groupement AzX^5 on retranche X, le résidu AzX^4 doit jouer le rôle d'un radical monoatomique. A. W.

Digitized by Google

du phosphore et de l'arsenic, qui sont susceptibles d'absorber 2 équivalents de chlore, d'oxygène, de soufre, etc.

Abordant ensuite l'étude de différents radicaux organo-métalliques, l'auteur décrit les combinaisons suivantes :

Magnésethyle C^4H^5Mg. — On place de la limaille de magnésium dans un long tube en verre vert avec de l'iodure d'éthyle; on modère la réaction par des affusions d'eau froide, on ferme le tube à la lampe, et on le chauffe pendant quelques heures entre 120 et 130°.

On distille dans un gaz inerte le produit brut retiré des tubes, et après des rectifications ménagées on obtient un liquide incolore, d'odeur alliacée, qui s'enflamme à l'air et décompose l'eau avec violence. Il se produit en même temps le carbure C^8H^{10}, qui se dédouble en C^4H^4 et en C^4H^6.

L'action du magnésium sur l'iodure d'éthyle est donc entièrement comparable à celle du zinc.

On obtient les mêmes résultats avec l'iodure de méthyle.

Aluminéthyle. — L'aluminium, qui est sans action à froid sur l'iodure d'éthyle, l'attaque à 100°; mais la réaction n'est complète qu'à 130°. On obtient un liquide visqueux, qui, distillé dans une atmosphère d'hydrogène, est incolore et possède une odeur désagréable d'essence de térébenthine altérée; il fume à l'air et décompose l'eau avec explosion en produisant de l'alumine, de l'acide iodhydrique et un gaz qui brûle avec une flamme d'un bleu pâle. Il bout entre 340 et 350°.

La formule de ce corps est $C^{12}H^{15}Al^4I^3 = Al^2I^3,Al^2(C^4H^5)^3$. Il s'enflamme immédiatement en tombant dans l'oxygène et dans le chlore. Le zinc-éthyle l'attaque vivement en donnant un liquide très-inflammable qui est probablement l'*aluminéthyle*.

L'iodure de méthyle attaque l'aluminium de la même manière.

Le glucinium paraît se comporter d'une façon analogue.

Stannéthyles. — Les recherches antérieures de MM. Cahours et Riche ont montré que l'iodure d'éthyle attaque aisément l'étain à 150°, pour donner l'iodure d'un radical particulier, qu'ils ont nommé stannéthyle. Si l'on a employé 3 parties d'iodure pour une partie d'étain, celui-ci disparaît en entier après 20 ou 30 heures de réaction.

On trouve dans les tubes une matière cristallisée en longues aiguilles qu'on sépare, et un liquide jaunâtre qui contient, outre l'éther iodhydrique non altéré, un liquide ambré doué d'une odeur irritante et bouillant vers 230°, et un autre liquide distillant à 245°, qui se concrète par refroidissement en une masse blanche formée d'aiguilles entrecroisées.

Digitized by Google

Les cristaux extraits du tube et ceux qui se sont déposés du liquide sont incolores lorsqu'ils sont tout à fait débarrassés de l'huile irritante; ils fondent à 42°. L'eau froide les dissout très-peu, mais ils se dissolvent en proportion notable dans l'eau bouillante; l'éther et l'alcool les dissolvent. Leur solution alcoolique est immédiatement décomposée par les sulfate, azotate, acétate, etc., d'argent, avec formation d'iodure d'argent et de sels correspondants d'oxyde de stannéthyle, sels qui cristallisent avec facilité. L'ammoniaque en précipite l'oxyde amorphe de stannéthyle. Les cristaux prismatiques dont il s'agit constituent l'iodure de stannéthyle déjà décrit antérieurement (1). Chauffés avec leur poids d'iode, ils se transforment en iodure d'éthyle :

$$C^4H^5SnI + 2I = SnI^2 + C^4H^5I.$$

Lorsqu'on fait agir l'iodure d'éthyle sur des alliages d'étain et de sodium contenant de 2 à 12 % du dernier métal, on obtient encore de l'iodure de stannéthyle, mais il est mêlé à une plus grande quantité de l'huile irritante à odeur de moutarde, qui ne se forme qu'en faible proportion avec l'étain pur. Ce liquide bout entre 230 et 240°; mais quand on l'a purifié par deux ou trois rectifications, son point d'ébullition se fixe entre 234 et 236°.

Son analyse conduit à la formule $(C^4H^5)^3Sn^2I$.

Si on emploie un alliage formé de 80 parties d'étain et de 20 parties de sodium, on obtient deux produits : l'un est un liquide huileux, limpide, jaunâtre, qui s'unit directement à l'oxygène, à l'iode, etc., pour reproduire l'oxyde ou l'iodure de sesquistannéthyle : c'est le sesquiéthylure d'étain $Sn^2(C^4H^5)^3$. L'autre forme un liquide visqueux, qui est le stannéthyle C^4H^5Sn.

Ce dernier radical, traité par l'eau, donne une huile épaisse qui a l'odeur de moisi et qui, chauffée, se décompose en étain métallique et en un liquide incolore, très-mobile, à odeur éthérée. Celui-ci est le distannéthyle, découvert par MM. Frankland et Buckton (2). Ce corps n'est pas un radical, car il ne s'unit directement ni à l'oxygène, ni au chlore, ni à l'iode.

Oxyde de stannéthyle C^4H^5SnO. — On l'obtient en versant de l'ammoniaque dans une solution alcoolique d'iodure de stannéthyle.

Poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, soluble dans les acides, insoluble dans les alcalis. Distillée avec de la

(1) Cahours et Riche. *Comptes rendus*, T. XXXV, p. 92.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 416 et 459.

Digitized by Google

potasse caustique, elle se dédouble en stannate de potasse et en oxyde de sesquistannéthyle.

Chlorure de stannéthyle $C^4H^5SnCl = 2^{vol.}$ — Aiguilles, prismes ou tables incolores, fusibles à 60°, se volatilisant à 220°, assez solubles dans l'eau et très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Densité de vapeur 8,618.

Bromure de stannéthyle $C^4H^5SnBr = 2^{vol.}$ — Aiguilles blanches, inodores, distillant entre 232 et 233°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, obtenus en traitant l'oxyde par l'acide bromhydrique. Densité de vapeur 11,640.

Fluorure de stannéthyle C^4H^5SnFl. — Beaux prismes obtenus directement avec l'oxyde et l'acide fluorhydrique.

Sulfate de stannéthyle C^4H^5SnO,SO^3. — S'obtient directement avec l'oxyde. Belles paillettes cristallines, solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Azotate de stannéthyle C^4H^5SnO,AzO^5. — S'obtient directement avec l'oxyde ou par l'action de l'iodure de stannéthyle sur l'azotate d'argent. Prismes souvent volumineux, solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Oxalate de stannéthyle $2(C^4H^5SnO),C^4O^6$. — S'obtient en saturant l'oxyde par l'acide azotique ou par double décomposition entre l'iodure de stannéthyle et l'oxalate d'ammoniaque. Poudre amorphe, insoluble dans l'eau.

Formiate de stannéthyle C^4H^5SnO,C^2HO^3. — Prismes incolores, peu solubles dans l'eau froide, se dissolvant très-bien dans l'alcool, obtenus directement en saturant l'oxyde par l'acide formique.

Acétate de stannéthyle $C^4H^5SnO,C^4H^3O^3$. — Prismes ou tables transparentes très-belles, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, obtenus directement avec l'oxyde.

Tous ces sels cristallisent bien; ils se décomposent par la chaleur soit partiellement, soit d'une manière complète.

Série du sesquistannéthyle. — *Iodure.* — Huile pesante, à odeur de moutarde, de couleur ambrée faible, bouillant entre 235 et 238°. Densité, 1,833 à 22°.

Elle dissout l'iode en donnant de l'iodure d'éthyle et de l'iodure de stannéthyle.

Oxyde de sesquistannéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2,O$. — Il s'obtient à l'état d'hydrate en traitant l'iodure par une solution aqueuse de potasse et en distillant; il passe de l'eau et de l'oxyde de sesquistannéthyle hydraté qui se solidifie par refroidissement et qu'on purifie par compression dans du papier buvard. Sa formule est $(C^4H^5)^3Sn^2O,HO$; il est cristallisé

Digitized by Google

en prismes incolores fondant entre 44 et 45°, bouillant à 272°, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther. Chauffés, ils perdent de l'eau en donnant une huile limpide, qui est l'oxyde anhydre.

Sa solution aqueuse agit sur les réactifs colorés comme une base forte. — Ses sels sont solubles, cristallisables, doués d'une odeur forte, et s'obtiennent en traitant l'oxyde par les acides.

Chlorure de sesquistannéthyle $Sn^2(C^4H^5)^3Cl = 4^{vol.}$ — Huile limpide, à odeur de moutarde, bouillant à 209°, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Densité à + 8°, 1,428. Densité de vapeur 8,430.

Bromure de sesquistannéthyle $Sn^2(C^4H^5)^3Br = 4^{vol.}$ — Liquide incolore, à odeur forte, bouillant de 222 à 224°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Densité de vapeur 9,924.

Sulfate de sesquistannéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2O,SO^3$. — Beaux prismes incolores et très-brillants, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool.

Azotate de sesquistannéthyle. — Masse sirupeuse non analysée.

Formiate de sesquistannéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2O,C^2HO^3$. — Prismes à aspect soyeux, fondant à une douce chaleur, se volatilisant à une température plus élevée, solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool.

Acétate de sesquistannéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2O,C^4H^3O^3$. — Longues aiguilles asbestoïdes, fusibles, bouillant sans altération à 230°, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool.

Butyrate de sesquistannéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2O,C^8H^7O^3$. — Longues aiguilles déliées, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Oxalate de sesquistannéthyle $2(C^4H^5)^3Sn^2O,C^4O^6$. — Beaux prismes solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud.

Le sesquistannéthyle donne dans son contact avec l'iode, outre l'iodure correspondant, un liquide d'odeur forte, bouillant entre 240 et 250°, dont la formule est $Sn^2(C^4H^5)^2I$.

Stanméthyles (1). — L'iodure de méthyle, dans son contact avec l'étain soit pur, soit allié au sodium, donne des résultats entièrement comparables à ceux que fournit l'iodure d'éthyle. Seulement on n'a pas pu isoler le stanméthyle et le distanméthyle à l'état de pureté parfaite.

Iodure de stanméthyle C^2H^3SnI. — Prismes rhomboïdaux obliques, fondant vers 30° en un liquide ayant l'aspect du soufre fondu, bouillant à 228°. Densité à 22° = 2,872. Les cristaux sont solubles dans l'eau, surtout à chaud, plus solubles dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois.

(1) Cahours et Riche, *Comptes rendus*, T. XXXVI, p. 1001.

Digitized by Google

Une solution alcoolique de ce corps est décomposée par les divers sels d'argent avec formation des sels de stanméthyle correspondants. Sa décomposition par la chaleur a empêché la détermination de la densité de sa vapeur.

Oxyde de stanméthyle C^2H^3SnO. — Il s'obtient en décomposant une solution de l'iodure par l'ammoniaque.

Poudre blanche amorphe, insoluble dans les dissolants neutres, soluble dans les acides, décomposable par la chaleur, et donnant par la distillation avec la potasse du stannate de potasse et de l'oxyde de sesquistanméthyle.

Les sels d'oxyde de stanméthyle s'obtiennent directement par l'action des acides sur cet oxyde.

Chlorure de stanméthyle $C^2H^3SnCl = 2^{vol.}$ — Beaux prismes fondant à 90°, bouillant entre 188 et 190°, solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et dans l'éther. Densité de vapeur 7,731.

Bromure de stanméthyle C^2H^3SnBr. — Beaux prismes incolores, isomorphes avec les précédents, assez solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, bouillant entre 208 et 210°.

Sulfate de stanméthyle C^2H^3SnO,SO^3. — Beaux prismes devenant opalins à l'air, solubles dans l'eau, surtout à chaud, presque insolubles dans l'alcool.

Formiate de stanméthyle C^2H^3SnO,C^2HO^3. — Prismes devenant opalins à l'air, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Acétate de stanméthyle, butyrate de stanméthyle. — Prismes semblables aux précédents.

Iodure de sesquistanméthyle $(C^2H^3)^3Sn^2I = 4^{vol.}$ — Formé comme en même temps que l'iodure de stanméthyle par l'action de l'étain sur l'iodure de méthyle. Liquide incolore, très-limpide, très-mobile, ayant une odeur analogue à celle de l'iodure de sesquistannéthyle, mais moins pénétrante, bouillant entre 188 et 190°, peu soluble dans l'eau, se dissolvant en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Densité de vapeur 10,017.

Oxyde de sesquistanméthyle. — Il s'obtient en traitant l'iodure précédent par une solution de potasse et distillant ensuite; on obtient dans le récipient de l'eau et une huile qui se concrète en prismes incolores et volatils, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool. Cet oxyde possède une réaction très-alcaline; il sature les acides. Il est hydraté, car il se dédouble en oxyde anhydre et en eau, quand on le maintient pendant quelque temps à une température voisine de son point d'ébullition.

Digitized by Google

Les sels formés par cette base sont solubles, cristallisent facilement, se volatilisent sans se détruire et possèdent l'odeur de l'iodure. Ils sont isomorphes avec ceux que forme l'oxyde de sesquistannéthyle.

Sulfate de sesquistanméthyle $(C^2H^3)^3Sn^2O,SO^3$. — Petits prismes incolores, d'une odeur forte, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Formiate de sesquistanméthyle $(C^2H^3)^3Sn^2O,C^2HO^3$. — Magnifiques prismes fusibles et volatils, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Acétate de sesquistanméthyle $(C^2H^3)^3Sn^2O,C^4H^3O^3$. — Mêmes propriétés que le précédent.

Il résulte de ces recherches que l'étain forme avec le méthyle et l'éthyle trois composés définis qu'on peut formuler de la façon suivante :

SnE	$SnMe$
Sn^2E^3	Sn^2Me^3
SnE^2	$SnMe^2$

et qui correspondent aux oxydes d'étain :

$$SnO,Sn^2O^3,SnO^2.$$

Si l'on tient compte des densités de vapeur trouvées pour ces différents composés, on arrive à doubler les formules de quelques-uns d'entre eux, comme il convient de doubler la formule du bichlorure d'étain, auquel on peut les comparer. On peut former ainsi la série suivante :

Sn^2E^4 =	4 vol. vap.	Distannéthyle, ou mieux tétrastannéthyle.
Sn^2E^3Cl =	id.	Chlorure de sesquistannéthyle.
$Sn^2E^2Cl^2$ =	id.	Chlorure de stannéthyle.
Sn^2Cl^4 =	id.	Bichlorure d'étain.

Les relations qui existent entre tous ces composés sont rendues évidentes par l'action que l'iode exerce sur le distannéthyle. Il se sépare de l'iodure d'éthyle, et, suivant les proportions d'iode que l'on emploie, on peut enlever successivement les équivalents d'éthyle et les remplacer par de l'iode, jusqu'à ce que, en dernier lieu, on obtienne du biiodure d'étain.

Sur la synthèse de l'éther iodhydrique au moyen du gaz oléfiant, par M. BERTHELOT (1).

Dans un ballon d'un litre, à long col, on introduit un tube scellé renfermant 20 centimètres cubes environ d'une solution aqueuse saturée

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 612. Mars 1860.

Digitized by Google

d'acide iodhydrique; on étrangle le col du ballon à la lampe, on le remplit de gaz oléfiant sec, et on le scelle; on brise le tube dans l'intérieur, et on chauffe à 100° pendant 50 heures.

On ouvre le ballon, dans lequel le vide s'est produit; on y introduit une solution alcaline pour saturer l'excès d'hydracide, et on isole ainsi l'éther iodhydrique qui s'est formé : on en obtient 4 grammes avec les doses précédentes.

Sur la préparation de l'iodure d'éthyle, par **M. LAUTEMANN** (1).

On introduit dans une cornue tubulée spacieuse 500 grammes d'iode et un poids égal d'alcool absolu, ou marquant au moins 95°; on refroidit la cornue, et on ajoute, avec précaution et par petits morceaux, 50 grammes environ de phosphore lavé à l'alcool. On distille, on lave le produit avec de l'eau alcaline, puis avec de l'eau pure; enfin on dessèche sur du chlorure de calcium et on distille. La quantité d'iodure d'éthyle obtenue de la sorte est de 570 grammes environ. Le résidu brun qui reste dans la cornue ne renferme plus d'iode.

Sur les produits de la décomposition de l'azotate d'oxyde de tétréthylammonium, par **M. J. JOSEPHY** (2).

En distillant avec précaution, dans une cornue préalablement remplie d'acide carbonique, de l'azotate d'oxyde de tétréthylammonium, l'auteur a obtenu du carbonate d'ammoniaque, du cyanure d'éthyle, quelques gouttelettes d'une huile qu'il n'a pas pu analyser, mais à laquelle il attribue la formule C^4H^4, et de l'eau. Il ne se produit pas de gaz permanents, et il reste dans la cornue un résidu de charbon.

L'auteur exprime la réaction par l'équation suivante (3) :

$$(C^4H^5)^4AzO,AzO^5,HO = CO^2,AzH^3,HO + C^6H^5Az + 2C^4H^4 + C + 4HO,$$

dans laquelle il ne tient pas compte des vapeurs jaune orange qui se dégagent dans la première distillation, et qui disparaissent presque entièrement lorsqu'on redistille le produit condensé.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 241. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 1. 1860. N° 1.

(3) L'auteur fait intervenir dans cette équation le charbon mis à nu, ce qui nous paraît étrange. On ne formule point en général les réactions qui donnent naissance à des produits empyreumatiques et à un résidu de charbon. A. W.

Digitized by Google

Sur les hydrocarbures qui constituent la partie principale du naphte, par **M. EISENSTUCK** (1).

L'auteur a opéré sur le naphte qui avait servi au travail suivant. Après traitement par les acides sulfurique et azotique et séparation du trinitropétrole, il a lavé l'huile restante avec de la soude caustique et de l'eau, et l'a soumise ensuite à des distillations fractionnées longtemps répétées. L'action de l'acide nitrique, celle de l'acide chlorhydrique, celle du chlore et celle du perchlorure de phosphore n'ont pas permis d'en séparer des corps présentant des points d'ébullition et des compositions constantes. Cependant l'auteur conclut de ses analyses que le naphte renferme principalement des hydrocarbures de la formule C^nH_n.

Sur quelques dérivés du pétrole, hydrogène carboné renfermé dans le naphte, par **MM. BUSSENIUS et EISENSTUCK** (2).

Le naphte qui a servi aux recherches de MM. Bussenius et Eisenstuck provenait de Sehnde, près de Hanovre, où il se rencontre dans les couches inférieures du lias, et avait été soumis à une distillation préalable avec de la vapeur d'eau à 4 ou 5 atmosphères. Par une nouvelle distillation, les auteurs ont séparé toute la portion du liquide bouillant avant 180°; ils ont introduit deux parties de cette dernière dans une cornue renfermant deux parties d'acide sulfurique et une partie d'acide azotique de 1,5 de densité, en ayant soin de ne pas mélanger immédiatement les liquides. En abandonnant la cornue à elle-même pendant vingt-quatre heures, on voit des cristaux blancs se séparer entre l'huile et l'acide; ces cristaux, recueillis sur un entonnoir, lavés à l'alcool tiède, exprimés dans du papier entre des briques chauffées, sont enfin dissous dans l'alcool bouillant. En laissant refroidir l'alcool d'abord à 40° seulement, puis jusqu'à la température extérieure, on peut séparer successivement de la solution deux corps ne présentant pas la même composition. Celui qui cristallise en dernier lieu est le *trinitropétrole* $C^{16}H^7(AzO^4)^3$.

L'autre paraît être le même corps mélangé de tétranitropétrole ou de la combinaison trinitrée d'un hydrogène carburé homologue du pétrole; car c'est là le nom que les auteurs imposent au carbure d'hydrogène $C^{16}H^{10}$, qu'ils n'ont d'ailleurs pas pu isoler lui-même.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXVII, p. 169. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 151. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

Digitized by Google

Le trinitropétrole fond à 162° et se solidifie entre 135 et 140°; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et dans la benzine, de même que dans l'alcool froid. Il faut 16 parties d'alcool bouillant pour le dissoudre. Avec une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, il donne une base nouvelle, la *nitropétroldiamine*. La réaction se produit lorsqu'on fait passer dans le mélange un courant d'hydrogène sulfuré, et lorsqu'on chauffe légèrement; il se dépose beaucoup de soufre et des cristaux qu'on reprend par l'alcool bouillant, après avoir, autant que possible, chassé le sulfhydrate d'ammoniaque et l'alcool par distillation. Les cristaux qui se déposent par le refroidissement de la solution alcoolique sont exprimés, puis dissous dans l'acide chlorhydrique étendu. Une substance cristalline jaune reste non dissoute. La nitropétroldiamine est ensuite précipitée par l'ammoniaque et purifiée par plusieurs dissolutions dans l'acide chlorhydrique, précipitations par l'ammoniaque, et enfin par cristallisation dans l'alcool. Cristallisée lentement du sein de la solution alcoolique chaude, elle se présente sous forme de longs prismes d'un jaune orangé appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique, insolubles dans l'eau, commençant à se volatiliser à 210°, fusibles à 215°, et se prenant en une masse cristalline par le refroidissement. La composition de ces cristaux répond à la formule

$$Az^2\left\{\begin{array}{l}C^{16}H^7(AzO^4)\\H^2\\H^2\end{array}\right.$$

Ce corps forme avec l'acide sulfurique trois combinaisons :

La première

$$Az^2\left\{\begin{array}{l}C^{16}H^7(AzO^4)\\H^2\\H^2\end{array}\right. + S^2H^2O^8$$

s'obtient en prismes obliques jaunâtres, lorsqu'on fait chauffer la base avec de l'eau et qu'on ajoute de l'acide sulfurique étendu au mélange, jusqu'à dissolution complète. Ces cristaux renferment 4HO. On ne peut pas les laver à l'eau, parce qu'ils se décomposent.

Les eaux mères du sel précédent fournissent un second sulfate cristallisé en grandes tables transparentes, dont la formule est

$$Az^2\left\{\begin{array}{l}C^{16}H^7(AzO^4)\\H^2\\H^2\end{array}\right. + 2S^2H^2O^8 + 4HO.$$

En faisant bouillir la base libre avec une quantité d'acide telle que

Digitized by Google

la matière ne soit pas entièrement dissoute, on voit le liquide filtré déposer des paillettes jaunâtres renfermant

$$2Az^2\left\{\begin{matrix}C^{16}H^7(AzO^4)\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. + S^2H^2O^8 + 4HO.$$

L'acide chlorhydrique fournit, avec la nitropétroldiamine, deux sels dont l'un contient deux équivalents d'acide et l'autre un seul.

On peut obtenir aussi un sel de platine renfermant

$$Az^2\left\{\begin{matrix}C^{16}H^7(AzO^4)\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. ,2HCl,2PtCl^2 + 6HO.$$

Le sel est décomposé par l'eau et soluble dans l'alcool. Il perd de l'acide chlorhydrique déjà entre 100° et 105°.

Chauffée avec de l'iodure d'éthyle, dans un tube scellé, la nitropétroldiamine a donné la combinaison :

$$Az^2\left\{\begin{matrix}C^{16}H^7(AzO^4)\\(C^4H^5)^2\\(C^4H^5)H\end{matrix}\right\}HI$$

Celle-ci se présente sous forme de prismes rhomboïdaux rouges cristallisables de leur solution aqueuse chaude.

La *triéthylnitropétroldiamine* s'obtient en écailles brillantes, lorsqu'on décompose par l'ammoniaque la solution chlorhydrique de l'iodhydrate. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther et se dépose, lorsqu'on évapore ces dissolvants, en gouttelettes huileuses qui, à la longue, se prennent en une masse cristalline.

En mêlant le chlorhydrate de cette base avec du chlorure de platine, on a obtenu un sel de platine

$$Az^2\left\{\begin{matrix}C^{16}H^7(AzO^4)\\(C^4H^5)^2\\(C^4H^5)H\end{matrix}\right. ,HCl,PtCl^2$$

en aiguilles groupées d'un jaune d'or légèrement rougeâtre.

La nitropétroldiamine, traitée par l'acide azoteux, ne fournit que des produits résineux et incristallisables.

Le corps cristallin jaune, obtenu dans la préparation de la nitropétroldiamine et que l'acide chlorhydrique ne dissout pas, est soluble dans les acides concentrés et chauds ; l'eau le précipite de ses solutions. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone; il fond à 191°, se solidifie à 188°, et ne se volatilise qu'en très-petite partie.

Digitized by Google

La formule qui représente le mieux sa composition est la suivante :

$$C^{18}H^{16}Az^3O^9$$

Ce corps se combine avec un équivalent d'acide chlorhydrique sec, que l'eau lui enlève, ainsi que l'éther, l'alcool, etc. Le sulfhydrate d'ammoniaque et l'iodure d'éthyle n'ont aucune action sur lui.

L'huile de laquelle on avait séparé la nitropétroldiamine a laissé déposer des cristaux qui ont présenté une fois une composition voisine de la formule $C^{18}H^9(AzO^4)^3$, et qui ont fourni, avec le sulfhydrate d'ammoniaque, une base analogue à la nitropétroldiamine.

Séries intermédiaires des composés polyatomiques, par M. A. LOURENÇO (1).

L'acide succinique, insoluble dans le glycol froid, s'y dissout complétement à l'aide de la chaleur vers 150°, et donne un liquide huileux fortement acide qui, abandonné à lui-même pendant 24 heures, se prend en une masse de très-petits cristaux.

L'analyse du liquide (chauffé à 200° pour chasser un petit excès de glycol) et des cristaux lavés à l'alcool conduit à la formule :

$$C^6H^{10}O^5 = \left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^4H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$$

On peut considérer ce composé comme du glycol diéthylénique, dans lequel une molécule d'éthylène serait remplacée par le radical succinyle, comme le montrent les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3 \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^4H^4O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^3$$

Glycol diéthylénique. — Acide succino-éthylénique.

Ce composé est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther; l'auteur le nomme *acide succino-éthylénique*.

La basicité de cet acide a été déterminée par l'analyse de son sel d'argent, qui constitue un précipité caillebotté, très-soluble dans les acides, même dans l'acide acétique. Ce sel n'est pas parfaitement défini; il est formé principalement par du succino-éthylénate biargentique, mais il renferme une quantité notable de succino-éthylénate monoargentique.

Glycol succinique. — L'acide précédent, soumis à une température

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 607. Mars 1860.

Digitized by Google

voisine de 300°, perd de l'eau et donne par le refroidissement une masse cristalline, fusible vers 90°, qu'on débarrasse d'acide succinique libre par la fusion dans l'eau bouillante, où elle reste insoluble.

Son analyse conduit à la formule

$$\cancel{C}^6H^8\cancel{O}^4 = \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^4H^4\cancel{O}^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$$

qui est celle du glycol succinique.

Ce corps est neutre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, très-soluble dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer par le refroidissement en très-petits cristaux. Il se décompose par la distillation.

Observations électrolytiques, par **M. H. KOLBE** (1).

Le courant produit par quatre éléments de Bunsen décompose une solution saturée de succinate de soude avec dégagement au pôle positif (électrodes de platine) d'un mélange d'acide carbonique et *d'oxyde de méthyle*.

Le lactate de potasse, dans les mêmes conditions, fournit de l'acide carbonique et de l'aldéhyde.

Sur la préparation de l'acide lactique, par **M. LAUTEMANN** (2).

M. Lautemann remplace le carbonate de chaux par l'oxyde de zinc dans la préparation de l'acide lactique par la fermentation du sucre.

Il emploie d'ailleurs les quantités indiquées par M. Bensch, sauf un tiers d'eau en plus (3). La température doit être maintenue entre 40° et 45°, et le mélange fréquemment agité. Au bout de 8 à 10 jours l'opération est terminée. On porte à l'ébullition, et on filtre à travers une chausse; on évapore le liquide, et on le laisse cristalliser après l'avoir filtré une seconde fois. Une nouvelle cristallisation fournit le sel de zinc blanc et propre à la préparation de l'acide lactique pur.

Cette préparation se fait ainsi : le sel dissous dans l'eau bouillante est précipité par l'hydrogène sulfuré; la liqueur, filtrée et évaporée au

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 244. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 242. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

(3) M. Bensch emploie les matériaux suivants :

2 kilogr. de sucre de canne.
15 gr. d'acide tartrique.
13 kilogr. d'eau.
250 gr. de vieux fromage délayé dans 4 litres de lait caillé.
1,5 kilogr. de craie.

Digitized by Google

bain-marie, se prend en masse par la séparation d'une certaine quantité de mannite, qui reste toujours mélangée au sel de zinc. Si l'on redissout la masse dans la plus petite quantité d'eau possible, et qu'on traite la solution par l'éther, ce dernier s'empare de l'acide lactique, et la mannite, au contraire, reste dans le liquide aqueux. L'évaporation de l'éther fournit l'acide lactique pur.

Sur un oxalate de cobalt, de nickel et d'ammoniaque cristallisé, par M. F. RAUTENBERG (1).

Ce sel a été obtenu fortuitement dans la préparation du nickel pur par la méthode de Laugier. L'oxalate de nickel impur ayant été dissous dans l'ammoniaque, et la plus grande partie du sel de nickel s'étant déposée du sein de la solution ammoniacale, on a obtenu une solution rose renfermant du cobalt. Cette liqueur rose a été abandonnée à l'air pendant plusieurs semaines. Il s'y est déposé de l'oxalate de nickel et en outre des groupes de petits cristaux roses renfermant du cobalt, du nickel, de l'ammoniaque, de l'eau et de l'acide oxalique.

Ce sont des prismes du type oblique dissymétrique, d'une belle couleur cerise, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'ammoniaque, mais ne cristallisant plus de leur solution ammoniacale et se dédoublant au contraire en oxalate de nickel qui se dépose, et en oxalate de cobalt qui reste dissous.

Les nombres fournis par l'analyse conduisent à la formule :

$$2(CoO,C^2O^3 + NiO,C^2O^3 + 2AzH^3) + 9Aq \text{ (2)}.$$

On n'est pas parvenu à reproduire ce sel à volonté.

Sur la transformation du cyanogène en oxamide, par M. J. DE LIEBIG (3).

M. de Liebig a annoncé, dans son mémoire sur la transformation du sucre de lait en acide tartrique (4), que de l'eau saturée de cyanogène et additionnée d'aldéhyde laisse déposer des croûtes d'oxamide. Il a sa-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 360. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Mars 1860.

(2) On pourrait écrire cette formule :

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^4O^4\\AzH^3Ni\\AzH^3Co\end{matrix}\right\}O^4\right) + 9Aq, \text{ ou peut-être plutôt } \left\{\begin{matrix}C^4O^4\\AzH^3Ni\\AzH^3Co\end{matrix}\right\}O^4 + 4Aq.$$

C. F.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 246. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

(4) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 128.

Digitized by Google

turé la liqueur trois fois de suite de cyanogène, sans que la réaction ait paru perdre en énergie. L'eau mère qui reste après séparation de l'oxamide se comporte comme si elle renfermait une combinaison d'aldéhyde et d'oxamide qui se décomposerait à l'ébullition. En effet, l'aldéhyde ne distille que lentement lorsqu'on fait bouillir, et il se dépose en même temps une masse volumineuse d'oxamide en cristaux ténus.

L'aldéhyde parait altérée en partie ; la dernière portion qui passe à la rectification possède l'odeur de l'acroléine et une consistance huileuse. Mélangée d'éther et d'ammoniaque, elle a donné des cristaux l'aldéhydate et en même temps un liquide sirupeux qui s'est séparé de l'éther.

La liqueur dans laquelle s'est précipitée l'oxamide abandonne, lorsqu'on l'évapore, un résidu cristallin d'oxalate d'ammoniaque. Elle renferme en outre une petite quantité d'un corps soluble dans l'alcool et de deux corps insolubles dans ce véhicule; l'un des deux derniers est difficilement soluble dans l'eau et se présente en beaux cristaux microscopiques transparents. Il n'a pas été possible de vérifier si ce corps est de l'allantoïne.

Sur les combinaisons du cyanogène avec les acides amidés, par MM. P. GRIESS et A. LEIBIUS (1).

Lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène dans une solution saturée à froid d'acide amidobenzoïque (benzamique), la liqueur se colore en s'échauffant et il se dépose, après quelque temps, une combinaison cristalline de cyanogène avec l'acide amidobenzoïque. Lavée plusieurs fois à l'alcool bouillant, elle est parfaitement pure et donne à l'analyse des nombres correspondant à la formule :

$$C^{14}H^{4}(AzH^{2})\left.\begin{matrix}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + 2C^{2}Az.$$

Ce corps est jaune ; il est insoluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il forme des sels avec les bases.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose avec production d'un corps blanc, d'une saveur sucrée, mais qui ne paraît pas être l'acide amidobenzoïque.

Un grand nombre d'autres acides amidés, ainsi que leurs éthers, se combinent de même avec le cyanogène.

Les auteurs ont aussi étudié l'action du chlorure de cyanogène sur les acides amidés, mais sans être arrivés jusqu'ici à des résultats nets.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 382 [Nouv. sér., T. XXXVII.] Mars 1860.

Digitized by Google

Examen chimique de l'acide vulpique, par MM. F. MOELLER et A. STRECKER (1).

Parmi les principes immédiats que l'on a retirés des lichens et dont on doit la connaissance aux travaux de MM. Stenhouse, Schunk, Rochleder et Heldt, Schnedermann et Knop, il en est un, l'acide vulpique, que Bebert a extrait de la *Cetraria vulpina*, et dont la nature chimique est encore fort peu connue. La *Cetraria vulpina* étant très-abondante en Norwége, où on l'emploie, mélangée avec de la noix vomique, pour empoisonner les loups, il a été facile aux auteurs de procurer une quantité notable d'acide vulpique, qu'ils ont soumis à un examen attentif.

Pour préparer cet acide, on fait macérer 1 partie du lichen avec 20 parties d'eau tiède ; on ajoute une petite quantité de lait de chaux, et, au bout de six heures, on passe. Le résidu est épuisé par de nouvelles quantités d'eau et de lait de chaux, équivalant à la moitié des quantités primitivement employées. Les liqueurs réunies sont légèrement sursaturées par l'acide chlorhydrique, qui y fait naître un abondant précipité jaune floconneux.

Ce précipité, indépendamment d'une petite quantité de chlorophylle et de matière résineuse, est essentiellement formé d'acide vulpique, qu'il est très-facile d'obtenir pur par voie de cristallisation dans l'alcool concentré et bouillant, ou dans l'éther.

Par le refroidissement de la solution éthérée, l'acide vulpique se sépare en aiguilles jaunes transparentes ; par l'évaporation lente de cette solution éthérée, on l'obtient en prismes obliques assez volumineux. Ces cristaux sont transparents et possèdent à peu près la couleur du soufre rhombique.

L'acide vulpique est sensiblement insoluble dans l'eau, même bouillante ; l'esprit-de-vin étendu en dissout des traces ; pour le dissoudre, il faut employer des quantités notables d'alcool absolu bouillant ; par le refroidissement, la plus grande partie de la matière dissoute se sépare de nouveau.

L'acide vulpique est plus soluble dans l'éther que dans l'alcool, mais son meilleur dissolvant est le chloroforme.

Il fond au-dessus de 100° et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une température plus élevée, il se décompose en donnant des produits empyreumatiques et un résideux charbonneux.

Sa composition est représentée par la formule $C^{38}H^{14}O^{10}$.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 56. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Janvier 1860.

Digitized by Google

On a préparé et analysé les combinaisons suivantes, qu'il forme avec les bases :

Vulpate de potasse. . . .	$C^{68}H^{13}KO^{10} + 2HO$, aiguilles jaunes.
Vulpate d'ammoniaque.	$AzH^3,C^{38}H^{14}O^{10} + 2HO$, aiguilles jaunes.
Vulpate de baryte. . . .	$C^{38}H^{13}BaO^{10} + 7HO$, cristaux jaunes.
Vulpate d'argent . : . .	$C^{39}H^{13}AgO^{10}$, précipité jaune.

L'acide vulpique ressemble beaucoup, dans ses propriétés, à l'acide usnique, retiré par MM. Schnedermann et Knop de diverses espèces du genre *Usnea*, etc. Mais, tandis que ce dernier acide fournit, en se dédoublant sous l'influence des alcalis, de la beta-orcine $C^{16}H^{10}O^4$, l'acide vulpique se dédouble, dans ces circonstances, en d'autres produits dont la description va suivre.

Décomposition de l'acide vulpique par l'hydrate de baryte. — Lorsqu'on fait bouillir l'acide vulpique avec une solution saturée à chaud d'hydrate de baryte, il se dissout rapidement, et bientôt il se forme dans la solution jaune un précipité d'oxalate de baryte, tandis qu'il se volatilise un liquide spiritueux qu'on a reconnu être de l'esprit de bois. La solution alcaline séparée de l'oxalate de baryte renferme, à l'état de combinaison avec la baryte, un nouvel acide, l'acide *alpha-toluique*.

Pour isoler cet acide, on dirige dans la liqueur un courant d'acide carbonique qui enlève l'excès de baryte, on la concentre après filtration, et on la sursature par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement il se forme un précipité cristallin abondant. On le recueille et on le purifie par de nouvelles cristallisations soit dans l'alcool, soit dans l'éther, soit dans l'eau.

L'acide alpha-toluique constitue des lamelles incolores, larges, très-minces, irisées, et qui isolées représentent des rhombes aigus; elles ressemblent beaucoup aux cristaux d'acide benzoïque. L'acide alpha-toluique fond à 76°,5 et répand déjà, au-dessous de 100°, des vapeurs irritantes. Il distille sans altération à 265°,5. Sa densité est environ de 1,3. Son coefficient de dilatation pour 1 degré est de 0,000825 entre 83 et 135°. A 83° la densité de l'acide fondu est de 1,0778, et à 135° elle est de 1,0334. Il résulte de ces nombres que l'acide alpha-toluique éprouve une dilatation considérable en fondant.

Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout abondamment dans l'eau bouillante dans laquelle l'excès d'acide fond. Par le refroidissement, l'acide se sépare d'abord à l'état liquide jusqu'à ce que la solution soit refroidie au-dessous du point de fusion. L'alcool le dissout très-facilement, ainsi que l'éther, qui l'enlève à la solution aqueuse.

Les alcalis et les carbonates alcalins, l'eau de chaux, l'eau de baryte

Digitized by Google

et l'ammoniaque le dissolvent facilement ; les sels formés, très-solubles, ne cristallisent qu'avec difficulté.

La composition de l'acide alpha-toluylique est exprimée par la formule $C^{16}H^8O^4$. Cet acide est isomérique avec l'acide toluique que M. Noad a obtenu par l'action de l'acide nitrique sur le cymène $C^{20}H^{14}$, et qu'on avait regardé comme l'homologue de l'acide benzoïque. Il est probable, en raison de la grande analogie de propriétés qu'on remarque entre l'acide benzoïque et l'acide alpha-toluique, que c'est plutôt celui-ci qu'on doit envisager comme l'homologue de l'acide benzoïque. C'est lui et non l'acide toluique qui paraît se former lorsque, d'après M. Cannizaro, on décompose le cyanure de benzyle $C^{14}H^7Cy$ par la potasse.

L'acide alpha-toluique résiste énergiquement à l'action des réactifs oxydants ; on peut le faire bouillir avec un mélange d'acide sulfurique *étendu* et de peroxyde de manganèse ou de bichromate de potasse sans lui faire éprouver d'altération. Lorsque, dans ces réactions, on emploie de l'acide sulfurique plus concentré, l'acide alpha-toluique se décompose en dégageant de l'essence d'amandes amères. Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure d'alpha-toluyle, lequel, mis en contact avec l'ammoniaque, se convertit en une amide cristallisable en paillettes rougeâtres et renfermant

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^7O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az.$$

Le dédoublement de l'acide vulpique sous l'influence de l'eau de baryte s'accomplit d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide vulpique.}}{C^{38}H^{14}O^{10}} + 8HO = \underset{\text{Acide alpha-toluique.}}{2C^{16}H^8O^4} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + \underset{\text{Esprit de bois.}}{C^2H^4O^2}.$$

Acide oxatoluique. — Lorsque, pour opérer la décomposition de l'acide vulpique, on remplace l'eau de baryte par la potasse (d'une densité de 1,05 à 1,15), d'autres produits prennent naissance, par l'ébullition prolongée du liquide. Celui-ci étant sursaturé par l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide carbonique en abondance, et il se précipite un corps cristallin qui constitue un nouvel acide, l'acide *oxatoluique*. La production de ce corps est d'ailleurs accompagnée de la formation de l'esprit de bois.

L'acide oxatoluique, convenablement purifié, cristallise en grands prismes rhomboïdaux droits et terminés par des sommets dièdres. Les cristaux sont friables, assez durs et fusibles à 154° sans décomposition. L'acide se volatilise à une température plus élevée, mais non sans se

Digitized by Google

décomposer. Il se dissout en très-petite quantité dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Sa composition est exprimée par la formule $C^{32}H^{16}O^6$, contrôlée par l'analyse des sels de baryte, $C^{32}H^{15}BaO^6 + 4$ aq, d'argent, $C^{32}H^{15}AgO^6$, de plomb, $C^{32}H^{15}PbO^6 + 4$ aq, ainsi que par celle de l'éther oxatoluique, $C^{32}H^{15}(C^4H^5)O^6$.

Ce dernier composé, préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide, forme des cristaux incolores, prismatiques, fusibles à 45°,5.

La potasse bouillante dédouble l'acide oxatoluique en acide oxalique et en toluène, dédoublement qui s'accomplit selon l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide oxatoluique.}}{C^{32}H^{16}O^6} + 2HO = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^4H^2O^8} + \underset{\text{Toluène.}}{2C^{14}H^8}.$$

D'après cela, on pourrait représenter la constitution de l'acide oxatoluique par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4O^4 \\ C^{14}H^7 \\ C^{14}H^7 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2, \text{ dérivée du type } \left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Quoi qu'il en soit, le dédoublement de l'acide vulpique par la potasse s'accomplit selon l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide vulpique.}}{C^{38}H^{14}O^{18}} + H^6O^6 = \underset{\text{Acide oxatoluique.}}{C^{32}H^{16}O^6} + \underset{\text{Esprit de bois.}}{C^2H^4O^2} + C^4O^8.$$

Nouveaux composés benzoïques, par **M. S. CLOEZ** (1).

I. *Cyaphénine.* — Ce produit isomère du benzonitrile s'obtient de la façon suivante : on prend 20 grammes de cyanate de potasse fondu et pulvérisé; on les place dans un matras d'essai avec 30 grammes de chlorure de benzoyle, et on les chauffe pendant un temps assez long à une température voisine du point de fusion du cyanate : il se forme du chlorure de potassium qui reste mélangé à la cyaphénine; il se dégage de l'acide carbonique, et il distille un petite quantité de benzonitrile.

On lave la cyaphénine à l'eau bouillante pour enlever le sel alcalin, et on la distille après l'avoir séchée.

Sa formule est $C^{14}H^5Az$; elle correspond par sa composition à la cyanéthine, et l'on doit tripler sa formule par la même raison qu'on triple

(1) *Bulletin de la Société chimique*, p. 190. Séance du 9 décembre 1859.

Digitized by Google

celle de la cyanéthine (C^6H^5Az). La réaction qui lui donne naissance est la suivante :

$$3(C^{14}H^5O^2Cl) + KO,C^2AzO = C^{42}H^{15}Az^3 + 3KCl + 6CO^2.$$

La cyaphénine est neutre, solide, dure, à cassure cristalline; elle fond à 224° et bout à 350° ; elle est complétement insoluble dans l'eau et fort peu soluble même à chaud dans l'alcool absolu et dans l'éther.

La potasse en dégage de l'ammoniaque à chaud. L'acide sulfurique la dissout même à froid, en donnant un acide copulé qui forme un sel soluble avec la baryte. L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique ordinaire ne l'attaquent pas. L'acide nitrique fumant la dissout sans dégager de vapeurs rutilantes et donne un composé solide qui a pour formule $C^{42}H^{12}(AzO^4)^3Az^3$.

Le chlorure d'acétyle est attaqué par le cyanate de potasse et donne une matière solide cristallisable qui n'a été obtenue qu'en petite quantité, et qui est probablement la cyaméthine.

II. *Sulfhydrate de benzoyle ou acide thiobenzoïque.* — L'acide thiobenzoïque constitue un corps solide cristallisable qu'on obtient facilement en versant du chlorure de benzoyle dans une solution alcoolique de monosulfure de potassium ; la réaction est vive ; du chlorure de potassium se précipite et il reste en dissolution une espèce de sulfosel, dans lequel le sulfure de benzoyle joue le rôle d'acide par rapport au sulfure de potassium.

Pour isoler le sulfhydrate de benzoyle on chauffe le liquide dans une cornue au bain-marie, de façon à en extraire presque tout l'alcool ; on traite le résidu par l'acide chlorhydrique étendu : il se sépare un liquide oléagineux possédant l'odeur du mercaptan et tenant en dissolution l'acide thiobenzoïque, qui se dépose en cristaux incolores par le repos dans un endroit frais ; on purifie cet acide par des dissolutions dans le sulfure de carbone.

Il a pour formule

$$C^{14}H^5O^2S,HS = \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}S^2 = C^{14}H^6O^2S^2$$

L'acide thiobenzoïque correspond à l'acide thiacétique de M. Kekulé, et représente de l'acide benzoïque dont 2 équivalents d'oxygène ont été remplacés par 2 équivalents de soufre.

Il est inodore et insipide quand il est pur ; il fond vers 120° ; il commence à se colorer en rose entre 160° et 180°, en dégageant un peu d'acide sulfhydrique ; à 300° la décomposition est complète.

Il est complétement insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool

Digitized by Google

et dans l'éther; ses meilleurs dissolvants sont les liquides sulfurés.

Les solutions alcooliques de potasse, de soude et d'ammoniaque dissolvent cet acide sans l'altérer; il forme avec ces bases des combinaisons définies cristallisées d'où l'acide chlorhydrique le sépare sans altération.

Les thiobenzoates alcalins précipitent les sels de sesquioxyde de fer, comme les benzoates; ils donnent avec les sels de plomb un précipité blanc très-stable.

L'éther thiobenzoïque paraît exister dans le liquide huileux qui laisse déposer l'acide par le repos.

Sur l'acide rosolique, par M. H. MUELLER (1).

M. Müller ayant converti l'acide carbolique brut (alcool phénylique) du goudron de houille en un sel de chaux, et ayant abandonné ce sel pendant plusieurs mois dans un endroit chaud, a vu la masse prendre une couleur rouge et devenir partiellement soluble dans l'eau, en communiquant à ce dissolvant une coloration rouge. A ce moment cette masse ne renfermait plus d'acide carbolique; dans la solution rouge il y avait principalement de l'acide rosolique; le résidu, insoluble dans l'eau, était composé d'une matière résineuse brune, de chaux et de carbonate de chaux.

Pour obtenir l'acide rosolique aussi pur que possible, l'auteur a épuisé le sel de chaux brut par une solution bouillante de carbonate d'ammoniaque et a évaporé la liqueur jusqu'à siccité. Pendant l'opération il s'est dégagé de l'ammoniaque, et il s'est précipité une masse résineuse d'acide rosolique impur. Cette dernière, traitée par l'alcool, l'hydrate de chaux, l'eau et l'acide acétique, d'après la méthode de Runge (2), renfermait encore de la chaux. On n'a obtenu l'acide rosolique pur qu'en redissolvant la matière dans l'alcool, ajoutant un peu d'acide chlorhydrique et versant la liqueur dans beaucoup d'eau.

L'acide rosolique pur se présente, lorsqu'on l'a fait bouillir avec de l'eau, comme une masse amorphe d'un vert foncé à reflets métalliques. En poudre il est rouge clair; sous le brunissoir il prend la couleur et l'éclat de l'or. Précipité par l'eau de sa solution alcoolique, il constitue une poudre d'un rouge clair, ayant l'aspect du chromate basique de plomb.

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XI, p. 1. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 11. 1860. N° 1.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. I, p. 24.

Digitized by Google

Cette poudre s'agglomère à 60° et fond dans l'eau bouillante en un liquide dense, presque noir.

L'éther, l'alcool, l'acide carbolique, la créosote du goudron de bois, les acides concentrés, dissolvent l'acide rosolique. L'eau froide le dissout un peu lorqu'il est pur, et l'eau bouillante en dissout une assez grande quantité. Le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone ne le dissolvent pas.

L'acide rosolique ne se combine qu'avec l'ammoniaque, les alcalis et les terres, en donnant des sels solubles dans l'eau et dans l'alcool, avec une belle couleur rouge, mais si peu stables, que la lumière solaire et l'acide carbonique de l'air les décomposent complétement.

Le sel de magnésie est le plus stable de tous.

Les sels métalliques ne produisent aucun précipité dans les solutions des rosolates; l'alumine ne forme pas non plus de laques avec l'acide rosolique.

L'analyse de l'acide rosolique a conduit l'auteur à lui attribuer la formule $C^{46}H^{22}O^{8}$, qu'il n'a pu vérifier par l'examen d'aucun sel.

M. Müller n'est pas parvenu à isoler le corps qui a donné naissance à l'acide rosolique par son exposition à l'air en présence de la chaux; il suppose que ce corps peut être analogue à l'acide pyrogallique ou à la pyrocatéchine.

Recherches sur le camphre de succin, par **MM. BERTHELOT et BUIGNET** (1).

Le camphre de succin s'obtient en distillant la poudre de succin avec le quart de son poids de potasse et une grande quantité d'eau; il se volatilise avec l'eau. Un kilogramme de succin fournit 3 grammes de camphre.

Ses propriétés physiques ressemblent à celles du camphre ordinaire; il s'en distingue par une odeur persistante très-pénétrante, et sa composition répond à la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$, qui est celle du camphre de Bornéo.

Les deux principes ne sont cependant pas identiques, car le pouvoir rotatoire du camphre de Bornéo est égal à + 33°,4, et celui du camphre de succin est égal à + 4°,5.

Il n'est pas davantage identique au camphol artificiel, dont le pouvoir rotatoire est égal à + 44°,9, et au camphol de garance, dont le pouvoir rotatoire est représenté par — 33°,4.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 606. Mars 1860.

Digitized by Google

Il donne par combinaison directe un éther chlorhydrique $C^{20}H^{17}Cl$, et un éther stéarique.

Il existe probablement dans le succin sous la forme d'un composé éthéré.

L'éther campholstéarique du succin décomposé par un hydrate alcalin reproduit le camphol générateur avec ses propriétés, son odeur et son pouvoir rotatoire originaires.

Action de l'acide chloreux sur certaines substances organiques, par M. SCHIEL (1).

M. Schiel a examiné l'action de l'acide chloreux sur certaines substances organiques. Il a reconnu que le chlorite de plomb, que l'on peut aisément obtenir en grande quantité, constitue la meilleure forme sous laquelle on puisse employer ce réactif. — Si l'on prend 30 ou 40 grammes de chlorite de plomb et qu'on les mélange avec les deux tiers de leur poids d'alcool additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique, le mélange se colore bientôt en jaune par suite de la mise en liberté de l'acide chloreux, mais cette coloration disparaît à la lumière solaire. On ajoute de temps en temps de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que tout le chlorite de plomb soit décomposé, et si l'on examine le liquide lorsque la réaction est terminée, on reconnaît qu'il consiste en éther acétique, dont la formation peut être exprimée par la réaction suivante :

$$2\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + ClO^3 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 + 3HO + HCl$$

L'alcool amylique, soumis au même traitement, fournit du valérianate d'amyle.

Si l'on fait réagir une solution aqueuse d'acide chloreux sur l'urée, on obtient un corps cristallisant en grands prismes aplatis très-hygroscopiques. La composition de ce corps est $C^2H^8Az^3ClO^2$, et l'on peut le considérer comme une combinaison d'urée et de sel ammoniac $C^2H^4Az^2O^2+AzH^4Cl$; cependant, en faisant cristalliser ensemble un équivalent de chacun des deux corps précédents, on n'a pu reproduire ce composé,

Par l'action d'une solution aqueuse d'acide chloreux sur l'acide urique on obtient un nouvel acide cristallisant en lamelles nacrées, formant avec la baryte et l'oxyde de plomb des sels cristallisables, et avec l'oxyde d'argent un précipité caséeux. Sa composition est re-

(1) *Annalen. der Chimie und Pharmacie*, T. CXII, p. 73. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Octobre 1859.

Digitized by Google

présentée par la formule $C^{14}H^{11}Az^{6}O^{11}$. M. Schiel le nomme *acide chloralurique*. Outre cet acide il se forme d'ailleurs d'autres corps dont l'étude n'est pas encore terminée.

Sur la résine copal et sur les produits de sa distillation sèche,
par **M. J. J. SCHIBLER** (1).

M. Schibler ayant analysé les résines copal de Manille (I) et d'Afrique (II), a trouvé les résultats suivants, s'écartant à peine de ceux qui ont été obtenus par M. Filhol (2):

	I.	II.
Carbone	79,35	79,62
Hydrogène	10,27	10,32
Oxygène	10,39	10,06

Toutes les variétés de résine copal ne se dissolvent pas dans l'huile de lin et dans l'essence de térébenthine; quelques-unes ont besoin, pour s'y dissoudre, d'être soumises préalablement à une distillation partielle qui les sépare en un résidu soluble dans l'essence de térébenthine et dans l'huile de lin, et en une huile volatile mélangée avec une petite quantité d'eau acide.

M. Schibler a soumis l'huile volatile à la distillation, puis il a abandonné le produit avec une solution de potasse caustique, en l'agitant fréquemment, enfin il l'a desséché sur du chlorure de calcium et soumis une seconde fois à la distillation en fractionnant les produits. La première partie, bouillant de 160 à 165°, ayant été analysée, s'est trouvée renfermer une petite quantité d'oxygène qui permettait de conclure à l'existence d'un mélange. Après une longue digestion sur des fragments de potasse caustique, il s'est déposé une masse rouge, et le liquide surnageant traité par la chaux vive, distillé, traité par le chlorure de calcium et distillé une seconde fois, a présenté une composition correspondant à la formle $C^{20}H^{16}$.

C'est une huile incolore, mobile, d'une odeur agréable, distillant de 160 à 165°, et d'une densité de 0,951 à 10°. Elle dissout le caoutchouc, et présente des propriétés tout à fait analogues à celles de l'huile obtenue par M. Döpping en distillant le succin (3). Cette dernière huile ne diffère de la première que par son point d'ébullition (170 à 190°) et par sa densité. Il est possible que l'une et l'autre ne soient que des mélanges d'hydrocarbures polymères ou métamères.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 338. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Mars 1860.

(2) *Journal de Chimie et de Pharmacie*, T. I, p. 301 et 507.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LIV, p. 239.

Digitized by Google

Les portions bouillant au-dessus de 165° renferment des quantités croissantes d'oxygène; leur analyse ne conduit pas à des formules rationnelles.

M. Schibler a remarqué que l'huile brute de copal possède au plus haut degré des propriétés ozonisantes analogues à celles signalées par M. Schönbein dans l'essence d'amandes amères. Cette huile bleuit l'empois ioduré, même en l'absence des rayons solaires directs. L'hydrogène carboné extrait de l'huile possède aussi, quoiqu'à un moindre degré, le pouvoir ozonisant.

Quant à l'acide qui distille en même temps que l'huile, l'auteur n'est pas encore parvenu à l'obtenir pur.

Sur l'analyse élémentaire de la gutta-percha,
par M. E. H. DE BAUMHAUER (1).

Pour purifier la gutta-percha, M. de Baumhauer la traite d'abord par l'eau et l'acide chlorhydrique et la dissout ensuite dans l'éther. Elle s'en sépare par le refroidissement.

En effectuant à plusieurs reprises la dissolution dans l'éther, il obtient la gutta-percha sous la forme d'une poudre fine et blanche se soudant à 100° ou devenant transparente, fondant à 150°, et laissant distiller à partir de 180° un liquide huileux.

On peut aussi purifier la gutta-percha en la dissolvant dans le chloroforme et en versant cette solution dans de l'alcool qui en précipite des flocons blancs.

La gutta-percha, surtout en poudre, est extrêmement oxydable à l'air et devient alors soluble dans l'éther froid. Cependant, par dissolution répétée dans l'éther bouillant, expression, lavage à l'éther froid et à l'alcool, l'auteur a réussi à obtenir la substance assez pure pour qu'elle donnât à l'analyse :

		$C^{20}H^{16}$
C	— 88,02	88,23
H	— 11,80	11,77

En conséquence, il considère la matière primitive qui constitue la gutta-percha comme un hydrocarbure $C^{20}H^{16}$.

D'autres analyses faites sur des produits ayant absorbé une certaine quantité d'oxygène, ont donné des nombres correspondant aux formules $C^{20}H^{16}O$ et $C^{20}H^{16}O^2$. L'auteur a remarqué l'acide formique parmi les produits d'oxydation de la gutta-percha.

L'acide chlorhydrique attaque la gutta-percha et la transforme en un corps renfermant du chlore.

(1) *Journal fur praktische Chemie*, T. LXXVIII, p. 277. 1859. Nos 21 et 22.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE

Remarques sur les points d'ébullition, par **M. CHURCH** (1).

La détermination des points d'ébullition présente de grandes difficultés, et son exactitude est souvent compromise par diverses causes : les variations de pression qui n'amènent pas les mêmes changements pour tous les liquides, l'incorrection des thermomètres, la présence de l'eau, et enfin l'altération des substances. Cependant quelques recherches intéressantes ont été publiées sur ce sujet, principalement par M. H. Kopp.

Il est certain que sous la pression de 760^{mm} l'élévation des points d'ébullition pour une addition de CH^2 n'est pas la même pour toutes les séries homologues, et qu'elle varie probablement dans les différents points d'une même série.

On doit remarquer que dans la série des acides dont l'acide formique est le premier terme, la substitution de 1 équivalent de méthyle à 1 équivalent d'hydrogène basique, ce qui en somme constitue une addition de CH^2, réduit les points d'ébullition de 63°, tandis que si l'on substitue de l'éthyle, ce qui revient à ajouter 2(CH^2), le point d'ébullition s'abaisse de 44°,7, c'est-à-dire de 63° — 18°,3. Dans la série dont l'eau est le premier terme, la substitution d'un équivalent d'éthyle, c'est-à-dire l'addition de 2(CH^2) pour former l'alcool, produit un abaissement de 21°,5, tandis que l'addition d'une deuxième quantité 2(CH^2) pour former l'éther amène un abaissement à peu près double.

Si l'on compare les points d'ébullition les mieux déterminés, il semble que pour une différence de composition de CH^2, on peut constater dans les séries homologues une différence dans les points d'ébullition qui rarement excède 27 et n'est presque jamais moindre de 9°. Pour les nitrites de méthyle et leurs homologues cette différence est de 26°,5; pour les oxydes elle s'abaisse à 24°,5; pour les radicaux à 23°; pour les formiates à 20°,4, etc., et enfin pour les oxalates à 12°.

Les composés azotés sont peut-être ceux qui présentent les relations les plus singulières. Ainsi les cyanures d'éthyle, d'amyle, de butyle possèdent des points d'ébullition qui, à peu de chose près, diffèrent de 21° ou de multiples de ce nombre. Dans la série de bases formée par la pyridine, la picoline, la lutidine, la collidine et la parvoline, les

(1) *Chemical News*. Avril 1860, p. 205.

Digitized by Google

différences varient entre 18° et 23°. Mais dans les séries dérivées de l'aniline la plus grande différence due à une addition de CH^2 est de 16°, et, si l'on remonte aux termes les plus élevés, à mesure que l'on avance cette différence s'abaisse à 12°.

Cependant en comparant les dérivés méthyliques et éthyliques de l'aniline, de la toluidine et de la pipéridine, on observe nne élévation assez régulière de 11° pour chaque addition de CH^2. Pour les alcalis éthyliques, cette différence s'élève à 19°.

Sur certaines relations numériques existant entre les équivalents des corps simples, par **M. CAREY LEA** (1).

La pensée de l'auteur peut se résumer de la manière suivante : Si l'on co pare les équivalents d'un grand nombre de corps simples, en a prochant les uns des autres ceux que rapprochent déjà certaines a alogies chimiques, on reconnaît qu'il existe une valeur numérique tantôt = 44, tantôt = 45, tantôt intermédiaire entre ces deux nombres, qui relie ces équivalents entre eux. Dans certains cas, pour passer de l'un à l'autre des équivalents appartenant à un groupe d'analogues, il suffit d'ajouter 44 ou 45; dans d'autres cas, il faut retrancher ce nombre ou l'un de ses multiples; tantôt enfin l'opération arithmétique à laquelle il faut avoir recours pour apercevoir la relation est une multiplication ou une division.

Pour mieux faire comprendre le sens et la portée de ce travail, nous emprunterons à M. Carey Lea quelques exemples saillants. Formons une progression arithmétique descendante dont le premier terme soit l'antimoine et la raison = 44 ou 45, et nous observerons ce qui suit :

Sb = 120,3	120,3 — 45,3 =	75 = As
As = 75	75 — 44 =	31 = Ph
Ph = 31	31 — 45 =	— 14 = Az (avec signe nég.)

Cette remarquable relation se poursuit plus loin encore; en effet, suivons la même progression, mais en changeant les signes :

Az = 14	14 + 45 =	59 = Sn
Sn = 59	59 + 45 =	104 = Pb
Pb = 104	104 + 45 =	149 = 2As (au lieu de 150)

Prenons un autre exemple encore :

Hg = 100	100 — 44 =	56 = Cd
Sn = 56	56 — 44 =	12 = Mg
Mg = 12	12 — 44 =	— 32 = Zn (avec signe négat.)

(1) *Chemical News*. Mars 1860, p. 169.

Digitized by Google

Le nombre 44 ou 45 donne naissance également à d'autres relations numériques. En effet, si l'on prend par exemple les équivalents de l'étain = 59, du tantale = 67,6, du tungstène = 92, du vanadium = 68,8, du tellure = 64; et si l'on fait la somme de ces nombres, on la trouve = 352,4. Or, il est à remarquer que $352 = 8 \times 44$. On pourrait multiplier ces exemples.

En résumé, l'auteur a reconnu que parmi les équivalents des corps simples il en est 48 qui se prêtent à des opérations arithmétiques susceptibles de les rapprocher les uns des autres, au moyen du nombre 44 ou 45. Ceux-là seulement font exception à cette loi qui sont mal connus, ou qui, comme l'oxygène, le soufre et le sélénium, jouent un rôle différent de celui qui appartient aux autres corps simples.

Sur la préparation et la cristallisation de quelques sels, par M. Ch. DE HAUER (1).

L'auteur donne une série de notes sur les méthodes à employer pour obtenir de beaux cristaux d'un certain nombre de sels. Les modes de préparation n'étant pas essentiellement nouveaux, nous nous bornerons à reproduire la liste des sels, pour lesquels on trouvera, au point de vue mentionné, des indications utiles :

Chlorure d'aluminium, $Al^2Cl^3 + 12Aq$.
Sulfate de nickel, $NiO,SO^3 + 6Aq$.
Azotate de plomb, PbO,AzO^5.
Alun de chrome et alun de fer.
Trichromate de potasse, $KO,3CrO^3$.
Bromure de barium, $BaBr + 2Aq$.
Hyposulfates alcalins.

Si on laisse cristalliser du sulfate de potasse d'une dissolution contenant du permanganate, on obtient dès cristaux bleus limpides de sulfate, qui ne contiennent qu'une quantité si peu considérable de manganèse qu'on n'a pas pu reconnaître dans quel état d'oxydation il s'y trouve.

On connaît la singulière exception aux règles de l'isomorphisme, exception relative au chromate double de magnésie et de potasse. Tandis que le chromate double de magnésie et d'ammoniaque est représenté par la formule $H^4AzO,MgO,2CrO^3 + 6Aq$ et qu'il est isomorphe avec le sulfate correspondant $H^4AzO,MgO,2SO^3 + 6Aq$, le sel double de potasse,

(1) *Sitzungsberiche der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XXXIX, p. 438. Janvier 1860.

Digitized by Google

possédant une forme cristalline différente, se représente par la formule $KO,MgO,2CrO^3 + 2Aq$, qui ne trouve pas son analogue dans la série des sulfates. En mélangeant des dissolutions de sulfate de magnésie et de chromate de potasse, l'auteur a obtenu des sels doubles à 6 équivalents d'eau, et dont la forme cristalline est identique à celle de la série des sulfates. Ces sels contiennent les acides sulfurique et chromique en proportions variables; mais toujours cependant l'acide chromique s'y trouve en quantité moindre que 1 équivalent. Voici la composition du sel renfermant le maximum d'acide chromique :

$$KO,MgO,{}^4/_3SO^3,{}^2/_3CrO^3 + 6Aq.$$

On connaît la longue série des sels doubles isomorphes qui se rattachent au sel $KO,MgO,2SO^3 + 6Aq$, comme type de constitution. Dans ce type, K peut être remplacé par H^4Az; Mg par Mn, Fe, Zn, Ni, Co, Cu, Cd; enfin SO^3 peut être remplacé par SeO^3 ou CrO^3. M. de Hauer vient de constater qu'un cristal d'un de ces sels introduit dans la dissolution saturée d'un autre s'agrandit, tout en conservant sa forme, par la superposition de nouvelles couches. Un fait analogue est connu depuis longtemps pour le groupe des aluns.

Il propose de donner le nom général d'*épisomorphisme* à ce phénomène curieux. On remarque quelquefois que certaines faces sont bien plus développées dans le cristal enveloppant que dans le cristal enfermé.

CHIMIE MINÉRALE

Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène, par **M. SCHOENBEIN** (1).

I. — *Sur les réactifs les plus sensibles pour découvrir la présence de l'eau oxygénée.*

Ces réactifs sont les suivants :

Iodure de potassium amidonné et sulfate ferreux.—En présence de l'iodure de potassium l'amidon n'est pas bleui ou n'est bleui que très-lentement par de l'eau oxygénée étendue de beaucoup d'eau. Mais si à une liqueur ne renfermant que 1/50000 d'eau oxygénée on ajoute

(1) *Gelehrte Anzeigen der Koeniglich bayerischen Akademie der Wissenschaften* et *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 65. 1860. N° 2. — *Annales de Chimie et de Physique* [3], T. LIX, p. 102.

Digitized by Google

d'abord de l'empois ioduré, puis quelques gouttes d'une solution étendue de sulfate ferreux, on voit apparaître immédiatemeut une coloration bleue intense.

Ferricyanure de potassium et sel ferrique. — L'eau oxygénée bleuit immédiatement le mélange très-étendu de ces deux réactifs; car elle réduit le sel ferrique en sel ferreux, qui donne du bleu de Prusse avec le prussiate rouge.

Permanganate de potasse. — Ce sel est réduit par l'eau oxygénée avec dégagement d'oxygène. Si donc, à de l'eau acidulée et renfermant 1/50000 d'eau oxygénée on ajoute du permanganate de manière à produire une coloration rose, cette coloration disparaît au bout de peu de temps.

Indigo et sulfate ferreux. — De l'eau renfermant 1/50000 d'eau oxygénée et légèrement colorée en bleu par l'indigo, se décolore assez rapidement lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution étendue de sulfate ferreux.

Acide chromique. — La solution de cet acide est bleuie par l'eau oxygénée, mais cette coloration disparaît bientôt (1). Pour reconnaître l'eau oxygénée à l'aide de cette réaction, on ajoute à environ 5 grammes de la liqueur renfermant l'eau oxygénée 10 grammes d'éther, puis quelques gouttes d'acide chromique étendu et on agite : l'éther se colore en bleu.

II. — *Formation de l'eau oxygénée avec l'eau et l'oxygène ordinaire au contact du zinc, du cadmium, du plomb et du cuivre.*

Dans un flacon d'un litre on a agité vivement pendant 10 minutes 100 grammes de rognures de zinc à surface métallique parfaitement nette avec 50 grammes d'eau distillée. Celle-ci a pris un aspect laiteux dû à l'oxyde de zinc formé. Elle renfermait en outre une certaine quantité d'eau oxygénée qu'on a pu y constater à l'aide des réactions qui viennent d'être rappelées.

Cette expérience réussit bien avec le zinc amalgamé. 100 grammes de mercure et 100 grammes de zinc arrosés avec de l'eau acidulée sont mis en contact et amalgamés. L'amalgame, qui se présente sous forme d'une poudre grossière, est introduit dans un entonnoir où l'on dirige un mince filet d'eau qui s'étale sur la masse métallique poreuse et la traverse lentement au contact de l'air. Cette eau renferme des traces d'eau oxygénée qui deviennent très-sensibles lorsque le

(1) Cette réaction a été découverte par M. Barreswil. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XX, p. 364.) A. W.

Digitized by Google

même liquide a traversé à plusieurs reprises le zinc amalgamé. Celui-ci renferme alors de l'hydrate d'oxyde de zinc; car si on l'agite avec de l'eau on obtient une liqueur laiteuse.

Le mercure agit sans doute, dans cette expérience, en divisant le zinc et en augmentant la surface que présente ce métal à l'action oxydante de l'air.

La formation de l'eau oxygénée pendant l'oxydation du zinc à l'air ne saurait continuer indéfiniment, car on peut constater que le zinc métallique ou son amalgame détruit au bout de quelque temps l'eau oxygénée avec laquelle on le met en contact.

Le cadmium et le zinc, en s'oxydant au contact de l'air et en présence de l'eau, donnent pareillement naissance à des traces d'eau oxygénée. Pour qu'il s'en forme des traces sensibles par l'oxydation du cuivre, il est nécessaire de faire intervenir une petite quantité d'acide sulfurique, qui favorise comme on sait l'absorption de l'oxygène par le métal.

III. — *Sur les oxydations lentes des corps inorganiques et organiques au contact de l'air.*

L'auteur admet que la polarisation chimique de l'oxygène précède toutes les oxydations lentes effectuées en apparence par l'oxygène ordinaire. Cette polarisation chimique de l'oxygène ordinaire est déterminée par la matière qui s'oxyde et par l'eau. Il nous paraît inutile de suivre M. Schönbein dans les développements qu'il donne à cet égard, et qui reproduisent les idées dont nous avons déjà rendu compte.

Sur la polarisation de l'oxygène, les ozonides et les antozonides, par **M. C. WELTZIEN** (1).

L'objet de ce travail est la discussion et la réfutation des idées théoriques émises dans ces derniers temps par M. Schönbein au sujet de l'oxygène et de l'ozone (2). L'auteur exprime le regret que, dans ses derniers travaux relatifs à la polarisation chimique de l'oxygène, M. Schönbein n'ait pas établi par des déterminations quantitatives le fait si important de la formation de l'eau oxygénée dans les combustions lentes.

Passant ensuite à un autre ordre d'idées, M. Weltzien exprime l'opi-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIX, p. 105. Mai 1860.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 205, et T. II, p. 155.

Digitized by Google

nion que les peroxydes d'hydrogène, HO^2, de barium, BaO^2, de plomb, PbO^2, de manganèse, ne possèdent point tous les mêmes réactions ni la même constitution et ne doivent pas être confondus. Il pense que la constitution du peroxyde de manganèse peut être exprimée par la formule $\left.\begin{matrix}MnO^2\\Mn\end{matrix}\right\}O^2$, qui exprime parfaitement la formation du manganate de potasse par l'action de l'hydrate de potasse sur le peroxyde, hors du contact de l'air.

$$\left.\begin{matrix}MnO^2\\Mn\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}MnO^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Mn\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

L'hydrate manganeux qui tend à se produire se transforme en oxyde manganoso-manganique sous l'influence d'une température élevée, soit en dégageant de l'hydrogène, lorsque l'air est exclu, soit en dégageant de l'eau et en absorbant l'oxygène de l'air. Lorsque le peroxyde de manganèse se dissout dans certains acides, par exemple dans l'acide acétique concentré, il se forme deux acétates selon la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}MnO^2\\Mn\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Mn\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\MnO^2\end{matrix}\right\}O^2 \quad (1)$$

On comprend que le sel $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\MnO^2\end{matrix}\right\}O^2$ soit très-facilement réductible et donne de l'oxygène par l'action d'une douce chaleur.

Tous les peroxydes qui dégagent du chlore lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique et de l'oxygène par l'action des acides oxygénés, possèdent sans doute une constitution analogue à celle du peroxyde de manganèse.

Quant à l'autre groupe de peroxydes, les soi-disant antozonides, l'auteur se borne à considérer l'eau oxygénée de Thenard, à laquelle il donne la formule $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4$.

I. On sait que ce corps se décompose par la chaleur et par des actions de contact en eau et en oxygène. Ce dernier mode de réaction est difficile à expliquer. Il rappelle l'action du peroxyde de manganèse sur le chlorate de potasse, lequel, sous cette influence, dégage de l'oxygène à une température où le sel seul ne se décompose point.

II. L'eau oxygénée exerce des actions réductrices. En se décomposant au contact de certains oxydes ou acides il occasionne leur réduc-

(1) L'auteur fait remarquer que le corps $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\MnO^2\end{matrix}\right\}O^2$ serait l'anhydride d'un acide double et l'analogue de l'acide acéto-butyrique.

Digitized by Google

tion. Ainsi l'oxyde d'argent se réduit en métal, le peroxyde de plomb en litharge, l'acide chloreux en acide chlorhydrique.

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + O^4$$

$$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + O^4$$

$$\left.\begin{matrix}PbO^2\\PbO^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + O^4$$

Ces réductions s'accomplissent encore en présence d'un troisième corps, tel que le permanganate de potasse ou l'acide chromique, qui prend part à la réaction.

$$\left.\begin{matrix}Mn^2O^6\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 + 3\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right. = 2\left\{\begin{matrix}Cl\\Mn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^3O^3\\H\end{matrix}\right\} + O^9$$

$$2(Cr^2O^4.O^2) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 + 3\left[\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4\right] = \left[\begin{matrix}Cr^2\left\{\begin{matrix}S^2O^4\\S^2O^4\\S^2O^4\end{matrix}\right.\\Cr^2\end{matrix}\right]\begin{matrix}O^4\\O^4\\O^4\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + 6HO +$$

Acide chromique. Sulfate chromique.

$$4(3K,Cfdy) + 6Fe^2Cl^3 + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = 4(3Fe,Cfdy) + 12KCl + 6\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + {}^{12}$$

Ferrycianure de potassium. Chlorure ferrique. Bleu de Turnbull.

III. L'eau oxygénée exerce des actions oxydantes :

$$2Se + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}Se^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 4HO$$

Acide sélénique.

$$2As + 5\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = 2\left\{\begin{matrix}AsO^2\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + 4HO \text{ (1)}$$

Acide arsénique.

$$S^2O^2,O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

Acide sulfureux. Acide sulfurique.

IV. L'eau oxygénée est décomposée par le chlore et par le brome (2):

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = 2\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} + O^4.$$

Cette réaction explique le dégagement d'oxygène par l'action du peroxyde de manganèse sur l'eau oxygénée mêlée d'acide chlorhydrique, et le fait découvert par M. Wöhler que le peroxyde de manganèse est réduit dans cette circonstance.

En effet, du chlore se dégage par l'action de l'acide chlorhydrique

(1) D'après Thenard il se dégage de l'oxygène dans ces réactions; mais cette circonstance peut tenir à l'énergie de la réaction et à la chaleur produite.

(2) Lorsqu'on traite le peroxyde de barium par de l'eau de chlore il se dégage de l'oxygène.

Digitized by Google

sur le peroxyde de manganèse, et ce chlore, décomposant l'eau oxygénée, forme de l'acide chlorhydrique et met en liberté de l'oxygène.

On voit que pour expliquer ces faits, il est inutile de faire intervenir une action de contact.

D'après M. Schönbein, l'eau oxygénée est aussi décomposée par l'ozone. Ceci explique pourquoi, dans l'électrolyse de l'eau, il se forme de si petites quantités d'ozone et d'eau oxygénée.

Si l'on considère l'ozone comme une molécule formée de deux atomes, la réaction de ce corps sur l'eau oxygénée est exprimée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + O^4.$$

Cette opinion, qui consiste à envisager l'ozone comme de l'oxygène doublé (contrairement à l'hypothèse émise par M. Clausius) (1), trouve un appui dans quelques réactions de ce corps, telles que la formation du bioxyde d'argent par l'oxydation directe de l'argent. D'un autre côté, lorsque l'ozone se transforme en oxygène par l'action de la chaleur, il est plus facile de se rendre compte de cette transformation en supposant qu'il y a dédoublement qu'en admettant une condensation.

On voit, par les développements qui précèdent, que toutes les réactions que présente l'eau oxygénée peuvent s'expliquer sans qu'on ait besoin de faire intervenir l'hypothèse d'une polarisation de l'oxygène. Les chimistes, tout en reconnaissant l'importance des faits découverts par M. Schönbein, hésiteront à admettre une telle hypothèse.

Sur l'absence de l'ozone libre dans l'essence de térébenthine oxydée,
par **M. Aug. HOUZEAU** (2).

De l'essence de térébenthine qui possède au plus haut point la faculté de peroxyder la couperose verte et de décolorer le sulfate d'indigo perd complétement cette propriété quand on la distille. La partie qui reste dans la cornue comme celle qui passe à la distillation sont inactives.

Cette modification n'est pas due au dégagement de l'ozone libre, car l'essence active, soumise à l'action du vide, conserve après 24 heures, malgré l'ébullition qui s'est développée dans le liquide au commencement, toutes ses propriétés oxydantes.

On a répété ces expériences sous une autre forme, de manière à pouvoir recueillir les gaz qui se dégagent dans ces conditions.

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CIII, p. 644.
(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 829. Avril 1860.

Digitized by Google

Dans le vide, il ne se dégage pas une quantité sensible de gaz; mais par l'ébullition à feu nu, il se produit un volume de gaz presque égal à celui de l'essence active que l'on fait bouillir; son analyse n'a pas été faite, mais toutes ses propriétés sont celles de l'oxyde de carbone.

L'auteur a constaté que 25 centimètres cubes d'essence de térébenthine, placés au soleil le 14 août 1857, avaient absorbé, le 25 septembre 1857, 375 centimètres cubes d'oxygène, c'est-à-dire 16 fois le volume de l'essence, sans que cette proportion représente la limite de son pouvoir absorbant. A l'obscurité, l'absorption avait été moins rapide; elle ne s'élevait, à la même date, qu'aux trois quarts de la quantité d'oxygène fixée sous l'influence solaire.

Sur quelques séléniates et sur la préparation de l'acide sélénique, par **M. Ch. DE HAUER** (1).

Le procédé qu'a indiqué M. Mitscherlich pour préparer l'acide sélénique consiste, comme on sait, à dissoudre le sélénium dans de l'acide azotique, et à fondre ensuite l'acide sélénieux obtenu avec de l'azotate de soude. Après addition d'acide azotique pour détruire l'azotite, on sépare par cristallisation le nitrate du séléniate de soude; on décompose ce dernier sel au moyen du nitrate de plomb, et l'on obtient finalement l'acide sélénique libre en traitant le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré.

L'auteur vient de constater qu'en opérant sur des quantités un peu notables, la décomposition du séléniate de plomb par l'hydrogène sulfuré n'a lieu qu'avec une extrême lenteur. Il propose d'ajouter une solution de nitrate de chaux au mélange de séléniate et de nitrate de soude, qu'on obtient par le procédé indiqué plus haut. Il se forme un précipité de séléniate de chaux qui possède à peu près la solubilité du sulfate. On le fait bouillir avec de l'eau et avec de l'oxalate de cadmium. Une décomposition complète a lieu. On sépare par filtration le précipité d'oxalate de chaux, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide qui représente une dissolution de séléniate de cadmium. Après filtration on a de l'acide sélénique pur, qu'on débarrasse, en le chauffant, de l'excès d'hydrogène sulfuré.

Voici la liste des séléniates que l'auteur a préparés en dissolvant les carbonates ou les hydrates dans l'acide sélénique.

Séléniate de soude, $NaO, SeO^3 + 10Aq$. Gros cristaux semblables à ceux de $NaO, SO^3 + 10Aq$.

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien,* T. XXXIX, 299. Janvier 1860.

Digitized by Google

Séléniate de chaux, $CaO, SeO^3 + 2Aq$. Aiguilles semblables à ceux de $CaO, SO^3 + 2Aq$.

Séléniate de nickel, $NiO, SeO^3 + 6Aq$. Les cristaux de ce sel sont semblables à ceux de $NiO, SO^3 + 6Aq$, comme l'avait déjà indiqué M. Mitscherlich. Ils perdent à 100° près de 4Aq. Les cristaux de sulfate de nickel qu'on obtient dans les mêmes conditions que le séléniate présentent la composition $NiO, SO^3 + 7Aq$.

Séléniate de nickel et de potassium, $KO, NiO, 2SeO^3 + 6Aq$. On l'obtient par l'évaporation spontanée d'une dissolution renfermant les deux sels. Chauffés à 100°, ces cristaux perdent près de 4Aq.

Le sulfate analogue, $KO, NiO, 2SO^3 + 6Aq$, n'est pas sensiblement altéré à 100°.

Séléniate de cadmium, $CdO, SeO^3 + 2Aq$. Les cristaux de ce sel diffèrent par leur forme, ainsi que par leur composition, du sulfate de cadmium. Ils perdent 1Aq à 100°.

Sur la préparation de l'acide iodique, par **M. H. KAEMMERER** (1).

L'auteur passe en revue les divers procédés employés pour la préparation de l'acide iodique, et finit par recommander le suivant comme le plus commode, lorsqu'on veut opérer en grand :

On dissout l'iode dans l'eau de baryte saturée à chaud. Il se forme de l'iodure de barium et de l'iodate de baryte, qu'on sépare par filtration. On fait passer dans la liqueur filtrée un courant de chlore, qui précipite l'iode dans un état de division extrême et favorable à son oxydation ultérieure.

Quand on n'a besoin que de petites quantités d'acide iodique, on peut oxyder directement l'iode par l'acide azotique. Cette opération réussit parfaitement lorsqu'on emploie de l'acide azotique d'une densité supérieure à 1,5 et ne renfermant pas d'acide hypoazotique, et lorsqu'on n'opère pas sur une quantité d'iode dépassant de 5 à 10 grammes.

On peut transformer l'iodure de barium en iodate, en l'introduisant par petites portions dans du chlorate de potasse en fusion.

Note sur la présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse, par **MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY** (2).

60 kilogrammes de manganèse de Giessen donnent par la calcina-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 94. 1860. N° 2.
(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 868. Mai 1860.

Digitized by Google

tion 5 kilogrammes d'eau dont la réaction est sensiblement acide. Si on évapore cette eau après l'avoir exactement saturée avec de la potasse pure, on obtient 15 grammes de nitrate de potasse et 5 grammes environ de chlorure de potassium.

Il paraît donc bien probable que le manganèse doit contenir de l'acide nitrique, à moins que l'ammoniaque, subissant au contact de l'oxygène et du manganèse une combustion totale, ne soit l'origine de cet acide nitrique.

On a lavé avec de l'acide sulfurique faible 250 grammes de manganèse en poudre, et on n'a trouvé dans la solution que 4 milligrammes d'ammoniaque, que les 2 litres d'eau distillée employés avaient bien pu y apporter.

En faisant bouillir 500 grammes de ce manganèse avec 1 ou 2 litres d'eau et 10 grammes de carbonate de potasse, traitant la liqueur filtrée par de l'acide acétique en léger excès, et faisant évaporer à sec, on obtient un résidu salin qui, traité par l'alcool à 90° bouillant, lui abandonne du nitre qui cristallise par refroidissement.

Enfin, en faisant digérer 500 grammes de ce manganèse avec de l'eau pure et évaporant la solution filtrée, on obtient un dépôt salin qui offre la composition suivante :

Sulfate de chaux	103
Chlorure de calcium	205
Chlorure de magnésium	84
Chlorure de sodium	174
Nitrate de soude	353
Nitrate de potasse	629
	1548

Chaque kilogramme de ce manganèse abandonne donc à l'eau 3gr,096 de substances solubles tout à fait neutres. Cette analyse ne donne pas bien exactement la teneur en acide nitrique du manganèse, qui est une matière compacte, et par suite difficile à laver. En calculant au contraire, d'après la quantité d'azote contenu dans l'oxygène extrait du manganèse, on voit que celui-ci devrait renfermer 1,2 % d'acide nitrique au moins (en supposant que tout cet azote provienne de la décomposition de l'acide nitrique).

On a de la peine à s'expliquer la formation du bioxyde de manganèse naturel, qui ne se produit jamais par oxydation directe et que nous ne pouvons obtenir que par la décomposition de l'acide manganique et du nitrate de manganèse. La présente analyse fait supposer aux auteurs que le manganèse dérive du nitrate, supposition corro-

Digitized by Google

borée d'ailleurs par le fait de la préparation artificielle de cette matière par le procédé de M. de Senarmont.

Sur la présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse, par M. BOUSSINGAULT (1).

M. Boussingault a constaté depuis deux années la présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse naturel.

Il donne sur la présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse une explication différente de celle qu'ont adoptée MM. Deville et Debray. Selon lui, les nitrates pourraient avoir été apportés par l'eau qui a mouillé l'oxyde, soit dans la mine, soit dans le bocardage du minerai. L'eau météorique comme les eaux des fleuves et des sources renferment toutes des nitrates; et par conséquent, toutes les fois qu'un corps a été mouillé, il doit s'y trouver des nitrates après dessiccation.

Ainsi du noir d'os calciné, laissé pendant plusieurs mois à l'air, ne renferme pas d'acide nitrique; lavé avec de l'eau de Seine et séché, il en contient une quantité notable.

La colle forte, qui est, comme on le sait, obtenue en séchant à l'air des carrés gélatineux dans lesquels il entre peut-être 80 % d'eau, contient par kilogramme l'équivalent de 0gr,2 de nitrate de potasse.

Dans un kilogramme de papier à filtrer il y a l'équivalent de 0gr,1 à 0gr,2 de nitrate de potasse.

Toutefois, M. Boussingault termine en disant que, vu la grande quantité d'acide nitrique trouvée par MM. Deville et Debray dans le bioxyde de manganèse qu'ils ont analysé, il ne repousse pas d'une manière absolue l'hypothèse émise par ces savants.

Note sur une combinaison de chlorure d'arsenic et d'alcool, par M. V. DE LUYNES (2).

Lorsqu'on mélange du chlorure d'arsenic et de l'alcool absolu, la température s'élève jusqu'à 70° environ. En distillant le mélange on obtient un liquide bouillant à 148°, qui est une combinaison de chlorure d'arsenic et d'alcool.

Le même composé s'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans de l'alcool tenant en suspension de l'acide arsénieux. Il se forme deux couches; la couche inférieure distillée passe en grande partie à 148°.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 890. Mai 1860.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 831. Avril 1860.

Digitized by Google

Le liquide ainsi obtenu est incolore, fumant, décomposable par l'eau en acide chlorhydrique, acide arsénieux et alcool. Il absorbe l'acide chlorhydrique, mais par la distillation le gaz dissous se dégage. Ce composé est du reste peu stable et se décompose partiellement par la distillation en donnant de l'éther chlorhydrique. Sa formule paraît être :

$$C^4H^6O^2,AsCl^3.$$

Sur l'isomorphisme du bismuth avec l'antimoine et l'arsenic, par M. J. NICKLÈS (1).

L'iodure de bismuth I^3Bi possède la même forme que l'iodure d'arsenic et celui d'antimoine; il dérive d'un prisme à base d'hexagone surmonté d'une double pyramide, tronquée à chaque extrémité par une face terminale qui prend une telle extension que le cristal affecte la forme d'une table à 6 pans; les facettes de la pyramide ne disparaissent jamais en entier; celles qui subsistent coupent la face terminale sous un angle de 120°; quant aux deux pyramides, elles se rencontrent sous un angle de 133° 66′.

L'iodure de bismuth ne possède pas la tendance à l'hémiédrie si développée dans l'iodure d'arsenic.

Il forme avec les iodures alcalins des composés doubles en cristaux rouges, dérivant d'un prisme rhomboïdal comme le bromure double, $Br^3Bi + BrAzH^4 + 12HO$.

Les iodures de bismuth, d'antimoine et d'arsenic réunissent donc tous les caractères de corps véritablement isomorphes, et ce sont de nouveaux motifs pour ranger le bismuth dans le groupe de l'azote, comme l'a fait M. Dumas par des considérations tirées de l'équivalent de ces corps.

Pour préparer l'iodure de bismuth, on fait arriver de la vapeur d'iode sur un mélange chaud formé de sable et de bismuth en poudre; l'opération se fait au fond d'un tube placé sur une grille à combustion. Les cristaux sont noirs et éclatants; ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique et les alcalis caustiques, conformément aux observations de M. Schneider; mais ces dissolvants l'altèrent.

L'eau, le sulfure de carbone, l'éther, l'alcool, l'alcool amylique sont sans action sur lui.

Chauffé dans un tube ouvert, l'iodure de bismuth ne fond pas comme les deux autres iodures; il se décompose partiellement en abandonnant un peu d'iode et un oxyiodure d'un rouge orangé.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 872. Mai 1860.

Digitized by Google

Action du protoxyde d'étain sur l'oxyde de cuivre en solution alcaline, par M. E. LENSSEN (1).

La solution de protochlorure d'étain, additionnnée d'acide tartrique, ne se trouble ni par les alcalis caustiques ni par les carbonates alcalins. La solution alcalino-stanneuse constitue le réactif réducteur le plus énergique que l'on connaisse. La liqueur stanneuse, renfermant un carbonate alcalin, forme avec l'oxyde de cuivre, dissous dans un carbonate alcalin à l'aide de l'acide tartrique, un précipité d'un beau jaune orangé, qui renferme du protoxyde de cuivre et des quantités de protoxyde ou de bioxyde d'étain, qui varient suivant la manière dont on a opéré. Si l'on verse la solution stanneuse par petites portions dans la liqueur cuprique chaude, la couleur de cette dernière change, et à une certaine température il commence à se déposer un précipité orange renfermant du protoxyde de cuivre et du bioxyde d'étain. On parvient ainsi à précipiter assez exactement tout le cuivre.

Si c'est au contraire la solution cuprique qui est ajoutée à la liqueur stanneuse chaude, il se produit après quelque temps un dépôt floconneux, couleur de chair, qui renferme surtout du protoxyde d'étain. Une nouvelle addition d'oxyde de cuivre fait passer la couleur du précipité au rouge, et ce dernier finit par ne plus renfermer que du protoxyde de cuivre et du bioxyde d'étain.

En présence des alcalis caustiques la réaction est toute différente. Lorsque la solution cuprique est en excès, il se précipite peu à peu du protoxyde de cuivre combiné avec des quantités variables de bioxyde d'étain. Si au contraire le protoxyde d'étain est en excès, la couleur bleue de la solution cuprique disparaît rapidement et passe au jaunâtre; à la longue il se dépose une petite quantité de protoxyde de cuivre. En portant la liqueur à l'ébullition, on voit se précipiter une poudre noire très-fine, et la portion de protoxyde de cuivre déjà déposée se transforme en cette même poudre.

Ce corps présente une composition qui peut être exprimée par la formule

$$Cu^2Sn^4O^6 + 5HO$$

ou par la suivante :

$$Cu^2O + 3SnO + SnO^2 + 5HO$$

Lorsqu'on mélange la solution bouillante étendue de protoxyde d'étain dans un alcali caustique, avec une très-petite quantité de la solu-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 90. 1860. N° 2.

Digitized by Google

tion cuprique, on remarque, après une longue ébullition, le dépôt d'un corps noir floconneux; en même temps les parois du vase se recouvrent d'une pellicule dorée. La poudre noire prend l'éclat métallique et la couleur de l'or sous le brunissoir. Lorsqu'on la chauffe à l'air elle se transforme rapidement et avec ignition en oxyde de cuivre et en bioxyde d'étain. C'est un mélange de cuivre métallique, d'étain métallique et de petites quantités de protoxyde de cuivre et de protoxyde d'étain.

Sur quelques combinaisons de l'acide vanadique, par M. Ch. DE HAUER (1).

Pour préparer le bivanadate d'ammoniaque, qui a servi comme point de départ de ces recherches, on calcine, d'après l'auteur, les combinaisons vanadiques impures, que l'on obtient par le traitement en grand de la pechblende, et l'on détruit ainsi l'acide tannique qui y est contenu. Ensuite on extrait la masse avec de l'eau chaude, on fait subir au résidu insoluble une seconde calcination et on le fait fondre avec de l'azotate de potasse. La masse fondue est épuisée à l'eau bouillante, et le liquide est ajouté à la première solution. On concentre alors les liqueurs jusqu'à un petit volume, on précipite le vanadate d'ammoniaque par l'addition d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et on transforme le sel précipité en bivanadate; celui-ci est purifié par des cristallisations répétées dans de l'eau contenant de l'acide acétique. Les eaux mères qui restent après qu'on a fait cristalliser plusieurs fois le bivanadate d'ammoniaque sont colorées en rouge et laissent déposer de grands cristaux d'un rouge magnifique, qui constituent un *trivanadate d'ammoniaque*, $H^4AzO, 3VO^3 + 6HO$. Les cristaux sont bien plus solubles que le bivanadate; ils perdent de l'ammoniaque et de l'eau à une température peu élevée.

Pour préparer les combinaisons vanadiques qui suivent, l'auteur a décomposé le bivanadate d'ammoniaque par les chlorures respectifs et a purifié les sels obtenus par de nouvelles cristallisations. Cette dernière opération exige quelques précautions. Il faut dissoudre lentement les bivanadates en les faisant digérer au bain-marie avec un excès d'eau chaude. Si l'on chauffe brusquement pour accélérer la dissolution, une décomposition partielle a lieu et de l'acide vanadique est mis en liberté.

(1) *Sitzungsberitche der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XXXIX, p. 448. Janvier 1860.

Digitized by Google

Bivanadate de soude,	$NaO,2VO^3 + 9HO$
Sel barytique,	$3BaO,5VO^3 + 19HO$
Bivanadate de strontiane,	$SrO,2VO^3 + 9HO$
Bivanadate dec haux,	$CaO,2VO^3 + 9HO$
Bivanadate de magnésie,	$MgO,2VO^3 + 8HO$

Pour obtenir l'hydrate de l'acide vanadique, on décompose à chaud la dissolution concentrée d'un bivanadate par l'acide azotique. Le précipité obtenu ressemble à de l'hydrate d'oxyde de fer; il retient toujours une petite quantité de la base du bivanadate employé, base qu'on ne peut enlever complétement par des lavages. Séché à l'air, ce précipité présente la composition $2HO,VO^3$. Desséché sur l'acide sulfurique il perd encore HO et il reste HO,VO^3.

Sur un nouveau composé ammonio-chromique, par **M. MORELAND** (1).

Ce composé s'obtient en ajoutant du bichromate de potasse finement pulvérisé à du sulfocyanure d'ammonium en fusion. Une brusque réaction se produit, et le résidu, lavé d'abord à l'eau, puis par l'alcool, laisse déposer de cette solution un nouveau composé cristallisé dans le premier système. La composition de ce sel est représentée par la formule $Cr^2Csy^3,2NH^4O$. Chauffé dans un tube fermé, il donne naissance à différents produits, parmi lesquels on remarque le sulfure d'ammonium, et laisse un résidu fixe de sulfure de chrome.

Sur l'acide osmieux et la place qui appartient à l'osmium parmi les corps simples, par **M. MALLET** (2).

On sait qu'il existe cinq oxydes d'osmium, dont le second et le quatrième n'ont pas été isolés. L'auteur pense avoir mis en liberté l'un d'eux : l'acide osmieux OsO^3.

Des résidus de platine ont été fondus dans un creuset de fer avec trois fois leur poids de nitre. La masse fondue a été placée dans une fiole où pénétraient d'une part un tube à entonnoir dont la partie inférieure amincie descendait jusqu'au fond du vase, d'une autre un tube courbé qui se rendait dans un récipient convenablement refroidi. Par le tube à entonnoir on a versé goutte à goutte de l'acide sulfurique; celui-ci a échauffé la masse, déterminé une réaction, et des gouttes huileuses d'une couleur jaune pâle se sont condensées dans le tube et le récipient refroidi. Au bout d'un certain temps, celui-ci contenait des quantités notables de ce produit, qui offrait l'aspect de la

(1) *Chemical News*. Mars 1860, p. 184.
(2) *Chemical News*. Avril 1860, p. 206.

Digitized by Google

cire non blanchie. Le tout a été chauffé légèrement et réuni dans l'eau en une masse unique. Sublimé de nouveau, ce corps n'a pas changé d'aspect; il paraît moins fusible et moins volatil que l'acide osmique; l'eau dans laquelle il avait été fondu, traitée par la potasse, a donné un précipité brun rouge très-foncé, sans doute un mélange de l'osmiate rouge de potasse découvert par M. Fremy, et de l'osmiate brun orange. L'odeur de ce corps semble différente de celle de l'acide osmique, mais ses vapeurs attaquent les yeux d'une manière insupportable.

La masse de l'acide fondu a été placée dans un tube fermé, et exposée aux rayons solaires; l'acide s'est bientôt sublimé non pas en aiguilles comme l'acide osmique, mais en croûtes comme le sel ammoniac; sa couleur était toujours jaunâtre; bientôt elle a noirci, et au bout de 24 heures la partie extérieure était devenue noire et opaque. Placé dans les mêmes circonstances, l'acide osmique, au bout de plusieurs semaines, n'a subi aucun changement. Sans doute, dans ce cas, une réduction s'est produite et le trioxyde d'osmium s'est dédoublé en oxyde inférieur, peut-être même en métal, et en acide osmique. La présence de ce dernier a pu d'ailleurs être mise en évidence au moyen d'une sublimation qui l'a fourni cristallisé en aiguilles d'une forme caractéristique.

En se reportant aux propriétés générales de l'osmium, M. Mallet croit devoir partager l'opinion de M. Dana, et ranger ce métal dans la section de l'arsenic. Dans le mémoire de M. Dumas sur les équivalents, la série de l'arsenic est représentée de la manière suivante :

	Poids atomiques.
Azote	14
Phosphore	14 + 17 = 31
Arsenic	14 + 17 + 44 = 75
Antimoine	14 + 17 + 88 = 119
Bismuth	14 + 17 + 176 = 207

Si l'on fait entrer le ruthénium et l'osmium dans cette série, l'arsenic se trouve intercalé entre eux :

Ruthénium	14 + 17 + 22 = 53
Arsenic	14 + 17 + 44 = 75
Osmium	14 + 17 + 66 = 97

Outre ces relations numériques, ces métaux présentent dans la composition de leurs oxydes des rapports remarquables. L'osmium et le ruthénium forment en effet des protoxydes qui sont des bases faibles, comme les composés correspondants des autres membres du groupe.

Digitized by Google

Viennent ensuite leurs sesquioxydes qui feraient exception dans la série, mais dont la composition, pour l'osmium surtout, est douteuse. Les bioxydes de ces deux métaux sont également des bases faibles; le trioxyde d'osmium que M. Mallet pense avoir isolé se rapproche par sa cristallisation, qui paraît appartenir au système régulier, de l'acide arsénieux et du trioxyde d'antimoine. Il est plus volatil que l'acide osmique, comme l'acide nitreux est plus volatil que l'acide hyponitrique. Enfin le terme le plus stable parmi ces oxydes est l'acide osmique OsO^4, comme l'acide antimonieux SbO^4 et l'acide hyponitrique sont les plus stables de ceux que fournissent l'antimoine et l'azote. Tous les composés du groupe ont une grande affinité pour l'oxygène, affinité qui se manifeste pour l'osmium, même à froid, et s'exalte par le grillage à chaud. M. Fremy a annoncé l'existence d'un osmiure d'hydrogène, et il serait intéressant d'examiner les combinaisons de ce métal avec l'éthyle, le méthyle, etc.

La chaleur spécifique de l'osmium paraît cependant s'opposer à son introduction dans ce groupe. En effet, M. Regnault a établi qu'elle est = 0,03063, nombre qui, multiplié par l'équivalent 97, donne le nombre 2,971. Or on sait que pour le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, ce produit est double, c'est-à-dire = 6. Cependant, l'osmium se rapprocherait ainsi de l'azote.

Ajoutons enfin que si Faraday a cru trouver l'osmium légèrement paramagnétique, l'acide osmique est franchement diamagnétique, comme le phosphore, l'antimoine, etc. Il y aurait donc intérêt à reprendre l'étude de ce métal à ce point de vue.

Faits pour servir à l'histoire des métaux qui accompagnent le platine, par **M. C. CLAUS** (1).

Le ruthénium forme avec l'oxygène, le soufre et les corps haloïdes des combinaisons analogues à celles que forme l'osmium. On connaît aujourd'hui quatre degrés d'oxydation du ruthénium composés qui correspondent aux oxydes de l'osmium et qui forment la série suivante : RuO, Ru^2O^3, RuO^2, RuO^3. L'auteur y ajoute l'oxyde RuO^4, qui est analogue à l'acide osmique. Dans son mémoire il traite des points suivants relatifs, à l'histoire du ruthénium:

I. Le ruthénium pur, fondu avec de la potasse caustique, s'oxyde facilement aux dépens de l'oxygène de l'eau d'hydratation. L'addition d'une petite quantité de nitre ou de chlorate de potasse favorise l'oxy-

(1) *Bulletin de Saint-Pétersbourg*, 1859. T. I, p. 97. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXIX, p. 28.

Digitized by Google

dation. La masse fondue présente à chaud une teinte d'un noir vert; par le refroidissement elle attire l'humidité et se colore en orangé foncé. Elle se dissout dans l'eau. Le ruthénium peut être précipité de cette solution non-seulement par les acides, mais encore par l'alcool.

II. *Hydrate d'oxyde de ruthénium.* RuO^2, 5HO.—Ce corps est identique avec l'hydrate de sesquioxyde d'iridium décrit par Berzelius. Récemment préparé, il se présente sous la forme d'un précipité couleur d'ocre foncé et qui, desséché, forme des masses couleur de rouille. Il se dissout facilement dans les acides en formant des solutions jaune clair douées d'une saveur âcre et amère. La solution chlorhydrique rougit par l'évaporation et laisse un sel brun rouge hygroscopique, qui constitue le chloride de ruthénium $RuCl^2$. Ce chlorure se dissout dans l'eau et dans l'alcool avec une couleur rouge amarante.

L'hydrate d'oxyde de ruthénium se dissout dans les alcalis plus facilement encore que l'hydrate de sesquioxyde, et donne comme celui-ci une solution jaune clair. Lorsqu'on le chauffe vers 300° il perd une partie de son eau de cristallisation, et se décompose ensuite avec explosion et en formant une fumée noire.

Le procédé le plus simple pour préparer cet oxyde consiste à précipiter d'abord par l'hydrogène sulfuré le ruthénium de ses dissolutions, soit dans les acides, soit dans la potasse. Dans ce dernier cas, on traite par un acide la liqueur saturée d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de ruthénium est ensuite oxydé par l'acide azotique. Quel que soit le degré de sulfuration, il se forme toujours du sulfate d'oxyde de ruthénium. La potasse ou la soude précipite l'hydrate de la solution de ce sel; mais le précipité s'effectue seulement par l'évaporation, et une grande partie de l'oxyde reste en dissolution.

III. *Chlorure double de ruthénium et de potassium.* KCl, $RuCl^2$. — Ce chlorure est identique avec le chlorure double de potassium et d'iridium 3KCl, $IrCl^3$ de Berzelius. Le procédé le plus facile pour le préparer consiste à dissoudre l'hydrate d'oxyde de ruthénium, préparé avec le sulfure (voir ci-dessus), dans l'acide chlorhydrique et à évaporer jusqu'à cristallisation, après avoir ajouté du chlorure de potassium.

Ce sel paraît être dimorphe. Lorsqu'il se dépose du sein d'une liqueur renfermant beaucoup d'autres sels, il se présente en prismes microscopiques à 6 pans terminés par des pointements; il cristallise aussi en octaèdres réguliers et transparents; sous cette dernière forme il est isomorphe avec les composés analogues formés par le platine, le palladium, l'iridium et l'osmium. Il est très-soluble dans l'eau, inso-

Digitized by Google

luble dans l'alcool, et constitue une des combinaisons les plus stables du ruthénium. Il est doué d'une saveur amère analogue à celle du chlorure d'iridium.

Voici quelques réactions que présente la solution de ce chlorure double :

La potasse, le carbonate de potasse ou de soude ne la précipitent pas à fond; ce n'est que par la concentration qu'il se dépose de l'oxyde; une grande partie de celui-ci reste néanmoins en dissolution.

L'ammoniaque ne la précipite pas à froid; lorsqu'on concentre la liqueur, il se forme un précipité isabelle qui constitue le chlorure d'une base ammoniaco-ruthénique.

Le nitrate d'argent donne un précipité rose, le nitrate mercurique donne un précipité jaune clair, le protochlorure d'étain un précipité jaune. L'hydrogène sulfuré n'agit point d'abord; mais au bout de quelque temps ou lorsque l'on chauffe, il se précipite un sulfure brun (RuS^2); cependant une quantité notable de ruthénium reste en solution dans la liqueur rouge.

Le sulfhydrate d'ammoniaque jaune précipite immédiatement une partie du métal sous forme de sulfure jaune brun; la précipitation est complète lorsqu'on ajoute un acide. Lorsqu'on chauffe le sel au rouge sombre, il se transforme en sesquichlorure double en perdant du chlore; en même temps il y a séparation d'une petite quantité de métal.

IV. Le chlorure double de ruthénium et d'ammonium, H^4AzCl, $RuCl^2$ se prépare comme le chlorure précédent, auquel il ressemble à tous égards.

Acide perruthénique RuO^4. — Cet acide volatil, analogue à l'acide os mique, est préparé de la manière suivante :

3 grammes de ruthénium sont fondus au rouge sombre au creuset d'argent; avec 24 grammes de potasse caustique et 8 grammes de salpêtre la masse fondue est coulée et dissoute dans 48 grammes d'eau. La solution non clarifiée est introduite dans une cornue tubulée qu'on met en communication avec un long tube refroidi extérieurement à l'aide d'un mélange réfrigérant, et plongeant dans un ballon contenant de la potasse caustique. Un courant de chlore est dirigé dans la liqueur, qui mousse quelque peu, s'échauffe et laisse distiller de l'acide perruthénique. Celui-ci se condense dans le col de la cornue et dans le tube servant d'allonge, sous forme d'une croûte cristalline d'un jaune d'or, et qui fond lorsque la température s'élève à 50° ou 60°. L'opération touche à sa fin lorsqu'apparaissent dans le ballon des va-

Digitized by Google

peurs jaunes, mélange de chlore et de vapeurs d'acide perruthénique. Cet acide s'est condensé en grande partie sous forme solide; une autre partie reste en dissolution dans la liqueur, dont on peut l'extraire par distillation.

Pour purifier l'acide solide auquel adhèrent de l'eau et du chlore, on le fond dans un tube sous une couche d'eau, on le laisse cristalliser par refroidissement et on l'exprime entre du papier.

A l'état de pureté l'acide perruthénique forme une masse d'un jaune d'or, cristalline, un peu humide, dans laquelle on distingue des prismes rhomboïdaux. Il est très-volatil et se vaporise déjà à la température ordinaire. La vapeur possède une couleur jaune et une odeur rappelant jusqu'à un certain point celle de l'acide hypoazotique. Elle irrite fortement les poumons et provoque une toux persistante, mais elle n'irrite pas les yeux comme la vapeur d'acide osmique. L'acide fond déjà à 58° en un liquide jaune, et bout à une température qui ne doit pas dépasser beaucoup 100°. Sa densité est supérieure à celle de l'acide sulfurique. Il se réduit très-facilement; humide ou en solution dans l'eau, il noircit au bout de quelques heures en se transformant en sesquioxyde. Il colore en noir la peau et la plupart des substances organiques; l'alcool le réduit avec une facilité extrême. Une solution aqueuse se maintient sans décomposition dans l'obscurité; mais à la lumière, même diffuse, elle se décompose rapidement. L'acide solide se dissout difficilement et lentement dans l'eau.

L'acide perruthénique et son homologue l'acide osmique ne possèdent pas le caractère d'acides véritables, mais offrent avec les acides les mêmes rapports que les peroxydes avec les oxydes basiques. L'acide ruthénique RuO^3, l'analogue de l'acide osmieux OsO^3, au contraire, possède les propriétés d'un véritable acide.

Lorsqu'on ajoute de la potasse concentrée à de l'acide perruthénique sec, celui-ci s'échauffe beaucoup, fond et se volatilise en grande partie sous forme de vapeurs jaunes. Peu à peu il se dissout en se transformant en ruthénate de potasse. L'acide perruthénique se dissout dans l'acide chlorhydrique sans perdre son odeur caractéristique. L'alcool ajouté à ce mélange détermine la formation du sesquichlorure.

L'acide sulfureux colore la solution de l'acide en pourpre, et en bleu violacé lorsqu'on chauffe. L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité noir qui constitue un oxysulfure.

V. *Base ammoniaco-ruthénique.* —Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de chlorure double de ruthénium et d'ammonium H^4AzCl,

Digitized by Google

$RuCl^2$, il ne s'y forme pas de précipité et la liqueur conserve sa teinte rouge; mais lorsqu'on chauffe elle prend une teinte jaune, et par la concentration elle laisse déposer un précipité qui possède la couleur de la combinaison osmique découverte par M. Fremy. Une grande partie de cette substance reste dans la liqueur. On conserve celle-ci et on lave le résidu avec de l'alcool à 70 %, qui dissout le chlorhydrate d'ammoniaque formé. Il reste une poudre cristalline jaune isabelle, qui constitue le chlorure de la base ammoniaco-ruthénique. On peut obtenir ce chlorure cristallisé en tables rhomboïdales, lorsqu'on dissout le produit brut dans de l'eau ammoniacale et qu'on évapore à une douce chaleur.

Le nouveau sel possède une saveur salée et astringente; il se dissout assez facilement dans l'eau, mais il est insoluble dans l'alcool. Il renferme $2H^3AzRu, Cl + 3HO$. Lorsqu'on chauffe la solution de ce sel avec un excès d'oxyde d'argent récemment précipité, il se forme du chlorure d'argent, et la liqueur retient en solution la base $2H^3AzRu,O$. Cette base offre une réaction fortement alcaline, attire l'acide carbonique de l'air et neutralise les acides. Desséchée dans le vide, elle constitue une masse jaune poreuse composée de petites paillettes cristallines. Elle est sans odeur, mais elle est plus caustique que la potasse.

En traitant par l'oxyde d'argent la combinaison osmique découverte par M. Fremy et étudiée par MM. Gibbs et Genth, on obtient une liqueur fortement alcaline et renfermant une base oxygénée possédant sans doute la même composition que la base ammoniaco-ruthénique qui vient d'être décrite.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Sur une combinaison naturelle d'oxyde de mercure et d'oxyde d'antimoine, par M. F. FIELD (1).

On a trouvé à la surface d'une colline, près de Tambillos, à l'ouest de Coquimbo, un minéral rouge, mélangé de carbonate de chaux et de fer oxydé hydraté. Dans la profondeur on a rencontré la même substance en masses arrondies et en veinules, mélangée de cuivre gris mercurifère, d'atakamite, de malachite, de cuivre carbonaté bleu, de silicate noir de manganèse, de cuivre hydrosilicaté et de fer oxydé hydraté.

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XII, p. 27. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 99. 1860. N° 2.

Digitized by Google

On a trié soigneusement la substance rouge et enlevé les sels de cuivre par l'acide chlorhydrique étendu, qui a dissous en même temps une certaine quantité de mercure et d'antimoine, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le résidu renfermait :

Mercure	34,42	37,94
Antimoine	14,21	15,26
Soufre	5,43	5,98
Peroxyde de fer	2,68	2,94
Eau	4,46	4,98
Silice	35,50	29,78
	96,70	96,88

En déduisant la silice et l'oxyde de fer, il reste un oxysulfure d'antimoine et de mercure qu'on peut représenter par la formule

$$3HgS,SbS^3 + 3HgO,SbO^3.$$

Ce minéral n'est, d'après l'auteur, qu'une variété de l'ammiolite de Dana.

L'auteur a mis à profit, dans ses analyses, pour la séparation du mercure et l'antimoine, l'action de l'acide chlorhydrique bouillant moyennement concentré, qui décompose le sulfure d'antimoine sans attaquer le sulfure de mercure. L'opération doit être faite dans un appareil distillatoire, le chlorure d'antimoine étant facilement entraîné par les vapeurs chlorhydriques.

Le sulfure de mercure n'est pas insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, surtout lorsqu'il se trouve en présence du sulfure de cuivre. Le sulfure de sodium en excès dissout facilement le sulfure de mercure ; un arséniate ou un arsénite alcalin précipite le sulfure de mercure de la solution.

Analyses de quelques minéraux du Chili, par M. F. FIELD (1).

Minéral friable ressemblant à l'arsenic natif, provenant d'une mine voisine de Capiapo ; densité 5,75.

Arsenic	66,17
Acide arsénieux	17,22
Argent	12,56
Cobalt	3,24
	99,19

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XII, p. 8. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 62. N° 1. 1860. — Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 331.

Digitized by Google

D'après M. Domeyko, c'est un mélange de cobalt arsénical, d'arsenic, d'acide arsénieux et d'argent.

Autre minéral gris de fer, traversant en veine un filon de cuivre carbonaté bleu.

Cuivre	35,82
Soufre	17,91
Arsenic	14,20
Résidu de sesquioxyde de fer	28,24
	96,17

Ces nombres conduisent à la formule $3CuS,AsS^3$.

Analyses de minéraux, par M. H. MUELLER (1).

Fer météorique de Zacatécas (2).

Sulfure de mercure pseudomorphique. On a trouvé dans les Asturies des cristaux de mercure sulfuré présentant la forme tétraédrique. Ils se trouvent dans le calcaire et sont associés avec le réalgar. Leur composition répond à la formule HgS. Ce sont des pseudomorphoses, car leur structure cristalline intérieure ne s'accorde pas avec la forme extérieure.

Libéthénite de Loanda, près de Congo (Afrique) (3).

Columbite d'Evigtok (Groenland). Densité 5,40 à 5,42. — Les fragments destinés à l'analyse ont été purifiés à l'aide de l'acide fluorhydrique froid et de l'acide azotique bouillant. L'acide fluorhydrique dissout la columbite à chaud. L'analyse a donné les résultats suivants :

Acide niobique	78,74	78,56	79,0
Protoxyde de fer	16,40	»	»
Protoxyde de manganèse	5,12	»	»
Oxyde d'étain et acide tungstique	0,16	»	»
	100,42		

L'auteur n'a pas réussi, en employant les procédés indiqués par M. Hermann (4), à trouver d'acide tantalique dans ce minéral, ni dans la columbite de Bodenmais.

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XI, p. 236. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 23. N° 1. 1860.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 252.

(3) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 255.

(4) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 175.

Digitized by Google

CHIMIE ANALYTIQUE

Solubilité des précipités mercuriels dans les sels des bases alcalines par M. ATTFIELD (1).

Lorsqu'on traite par un alcali la solution d'un sel mercurique ou mercureux, on obtient des précipités que l'on considère en général comme insolubles dans un excès de réactif. D'après M. Attfield, cette opinion serait erronée, et ces précipités seraient très-notablement solubles dans les sels formés par les alcalis. Cette solubilité doit, par suite, se manifester toutes les fois que l'on précipite un sel de mercure par une base alcaline; dans ce cas, en effet, l'acide du sel se combinant avec la base précipitante, forme un sel nouveau susceptible d'exercer sur le précipité mercuriel son action dissolvante. Lorsque la solution renferme un excès d'acide ou un sel étranger dont la base soit soluble dans l'alcali employé à la précipitation, cette action devient plus énergique. Ainsi, si l'on ajoute de l'acide nitrique ou du nitrate de cuivre à une solution moyennement concentrée de nitrate mercurique, on obtient une liqueur dans laquelle l'ammoniaque ne détermine plus aucun précipité. En un mot, l'expérience montre que les précipités amido-mercuriques sont plus ou moins solubles dans les solutions de sels ammoniacaux. Les sels de potasse et de soude agissent de même, quoique avec une moins grande énergie. Quant aux sels mercureux, ils présentent à cet égard exactement les mêmes réactions que les sels mercuriques.

Sur le dosage du cuivre par la méthode des volumes, par M. H. FLECK (2).

On sait que M. C. Mohr a proposé de doser le cuivre en ajoutant à la solution ammoniacale de l'oxyde une solution titrée de cyanure de potassium. On reconnaît la fin de l'opération à la disparition de la couleur bleue. Cette méthode offre deux inconvénients : 1° les quantités de cyanure nécessaires pour détruire la couleur bleue varient d'après les quantités d'ammoniaque que renferme la liqueur; 2° la fin de l'opération, c'est-à-dire le moment exact où la couleur bleue disparaît, est difficile à saisir. Pour remédier à ces inconvénients, l'auteur propose de dissoudre la combinaison cuivrique non pas dans

(1) *Chemical News*. Mars 1860, p. 181.
(2) *Polytechnisches Centralblatt*. 1859. p. 1313.

Digitized by Google

l'ammoniaque, mais dans le carbonate d'ammoniaque. Il montre qu'un excès de ce sel est sans influence sur la réaction. En second lieu, il ajoute une goutte de prussiate de potasse à la liqueur bleue. Au moment où le composé cupro-ammoniacal est détruit, on voit la liqueur se colorer en rouge. Cette coloration, qui marque la fin de l'opération, disparaît à son tour par l'addition d'une nouvelle goutte de cyanure de potassium.

L'indigo comme moyen de découvrir le glucose et le sucre de fruits, par **M. E. MULDER** (1).

Le glucose et le sucre de fruits possèdent la propriété de transforformer l'indigo bleu en indigo blanc en présence des alcalis. L'auteur fonde sur cette réaction un procédé très-propre, selon lui, à découvrir de petites quantités de ces sucres. Il opère de la manière suivante :

Il ajoute à la liqueur dans laquelle il veut rechercher la présence du glucose du sulfate d'indigo préalablement additionné d'un excès de carbonate de potasse ou de soude. L'addition de ce sel alcalin au sulfate d'indigo en modifie à peine la couleur bleue, même à l'ébullition, et la présence de l'alcali est nécessaire pour que la réduction de l'indigo ait lieu. Si la liqueur renferme du glucose ou du sucre de fruits, la couleur bleue du réactif disparaît à la température ordinaire, et plus rapidement si l'on chauffe.

Il est à remarquer qu'on peut faire bouillir cette liqueur bleue avec du sucre de canne sans qu'il y ait décomposition ; celle-ci s'effectue immédiatement si l'on ajoute à la liqueur une trace de glucose.

Sur le dosage du sucre dans l'urine, par **M. E. BRUECKE** (2).

M. Brücke avait proposé, dans une communication faite antérieurement, le procédé suivant pour découvrir le sucre dans l'urine : On traite l'urine avec une solution concentrée d'acétate neutre de plomb, on précipite le liquide filtré par le sous-acétate, on filtre une seconde fois, et on ajoute finalement de l'ammoniaque au liquide. Dans le précipité obtenu par l'ammoniaque on constate la présence du sucre par les méthodes connues.

L'auteur fait remarquer maintenant que le précipité obtenu avec le sous-acétate de plomb dans les conditions indiquées renferme toujours

(1) *Archiv der Pharmacie*, T. CXLV, p. 268, et *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., T. IV, p. 974. Décembre 1859.

(2) *Sitzungsberitche der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XXXIX, p. 10. Janvier 1860.

Digitized by Google

une petite quantité de sucre; qu'en conséquence il ne faut pas employer ce réactif, comme l'avait proposé M. Fehling, lorsqu'il s'agit de faire le dosage du sucre. M. Brücke a constaté dans le précipité en question la présence de sucre, non-seulement par la réduction des solutions de cuivre et de bismuth, mais encore par la fermentation alcoolique.

Le sous-acétate de plomb ne donne pas le moindre précipité avec une solution de glucose pur; mais lorsqu'on ajoute du glucose à de l'urine normale (ne contenant que des traces de sucre), on trouve en suivant le procédé indiqué que le précipité obtenu avec le sous-acétate de plomb renferme une quantité notable de sucre. Il paraît donc que l'urine contient une substance qui fait que le sucre est précipité par le sous-acétate de plomb.

M. Brücke, en rappelant ses recherches antérieures à ce sujet (1), par lesquelles il a démontré que l'urine normale contient de petites quantités de sucre, ajoute maintenant un nouvel argument à ceux indiqués dans son premier mémoire : il montre que la substance sucrée, retirée de l'urine normale, est capable de fermenter.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur la composition des platini-cyanures, par **M. HADOW** (2).

Les platino-cyanures sont des sels extrêmement stables, dont la formule générale est MCy,PtCy ou $MPtCy^2$. Ces sels sont remarquables par la beauté et la variété des couleurs de leurs cristaux; mais leurs solutions sont incolores et transparentes. Ainsi, le platino-cyanure de magnésium se dépose d'une solution incolore en gros prismes d'un rouge foncé à la lumière transmise, et d'un vert irisé et pourpre à la lumière réfléchie. En cherchant à préparer ce sel par la méthode de Quadrat, c'est-à-dire en évaporant ensemble des solutions de sulfate de magnésie et de platino-cyanure de potassium, et traitant le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, M. Hadow a été conduit à substituer à l'emploi de ce mélange celui de l'alcool seul. En opérant ainsi, à côté du sel rouge foncé ordinaire, il en a obtenu un autre d'une couleur plus pâle, d'une irisation différente et qui se trouvait

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 47.
(2) *Chemical News*. Mars 1860, p. 183.

Digitized by Google

constituer un platino-cyanure double de magnésium et de potassium $MgPtCy^2 + KPtCy^2 + 2HO + 5Aq$.

Le chlore, le brome, l'acide nitrique peuvent servir à transformer les platino-cyanures en *platini-cyanures*. Ces derniers sont représentés en général par la formule $M^2Pt^2Cy^5$, et d'habitude on les considère comme résultant de l'addition d'une molécule de cyanogène à deux molécules de platino-cyanure. Comme le ferri-cyanure, ils possèdent en présence des alcalis libres une action décolorante énergique; comme eux encore, ils mettent en liberté l'iode de l'iodure de potassium. Cependant, si l'on accepte la formule précédente, il devient très-difficile d'expliquer la formation de ces sels par l'action du chlore, etc., et de rendre compte également de leur réduction à l'état de platino-cyanures en présence des alcalis, réduction qui n'est pas accompagnée de la formation de cyanure de potassium. Les analyses exécutées par M. Hadow sur les platini-cyanures lui ont montré, en premier lieu, que les proportions de cyanogène, de platine et de métal basique sont les mêmes que dans les platino-cyanures, et en second lieu que les platini-cyanures renferment du chlore, du brome ou du bioxyde d'azote, suivant la nature du réactif employé à leur préparation. Le dosage direct du chlore n'a pas donné de résultats satisfaisants, mais l'auteur a pu néanmoins en établir la proportion en prenant le platini-cyanure de potassium et déterminant, au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potasse, la quantité de chlore nécessaire pour le convertir en perchloro-platino-cyanure $KPtCy^2Cl$, c'est-à-dire pour obtenir le produit ultime de l'action du chlore sur le platino-cyanure de potassium. En opérant ainsi il a pu reconnaître que le corps désigné sous le nom de platini-cyanure possédait la formule $6(KPtCy^2)Cl$. Ce sel, lorsqu'on le traite par une solution d'un sel de zinc, se décompose en platino-cyanure qui se précipite, et en perchloroplatino-cyanure qui reste en dissolution. D'un autre côté, si l'on ajoute une partie de perchloro-platino-cyanure à cinq parties de platino-cyanure, on voit se déposer à l'état cristallisé le sel connu jusqu'ici sous le nom de platini-cyanure, et que l'auteur désigne sous celui de chloro-platino-cyanure; de telle sorte que celui-ci paraît être réellement un sel double formé de la manière suivante: $5KPtCy^2 + KPtCy^2Cl$. Il est probable que les composés obtenus en faisant réagir sur les platino-cyanures le brome ou l'acide nitrique possèdent une composition semblable. M. Hadow n'a pu obtenir le composé iodé correspondant. Mais en traitant par l'oxyde puce de plomb des solutions de platino-cyanure acidulées par l'acide sulfurique, il a pu préparer des produits

Digitized by Google

analogues dans lesquels le chlore se trouvait remplacé par le radical SO^4.

Sur une nouvelle série de composés organiques, le quadricarbure d'hydrogène et ses dérivés, par M. BERTHELOT (1).

I. L'acétylène ou quadricarbure d'hydrogène est représenté par la formule C^4H^2, prototype des carbures $C^{2n}H^{2n-2}$.

II. L'acétylène se produit toutes les fois qu'on fait passer dans un tube chauffé au rouge le gaz oléfiant, la vapeur de l'alcool, de l'éther, de l'aldéhyde et même celle de l'esprit de bois. Il prend naissance lorsqu'on fait agir à la même température la vapeur du chloroforme sur le cuivre; enfin il fait partie du gaz de l'éclairage; c'est l'éther qui le fournit en plus grande quantité.

III. Pour l'obtenir pur on l'engage dans une combinaison qui est identique avec un composé rouge et détonant découvert par M. Quet, en faisant agir une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre sur les gaz obtenus par la décomposition de l'alcool par l'étincelle électrique ou par la chaleur, et examiné par M. Böttger; mais aucun de ces savants n'a analysé le gaz que ce composé dégage lorsqu'on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique; ce gaz est l'acétylène.

IV. C'est un gaz incolore, assez soluble dans l'eau, doué d'une odeur désagréable et caractéristique, brûlant avec une flamme très-éclairante et fuligineuse. Mêlé au chlore, il détone presque aussitôt avec dépôt de charbon, même à la lumière diffuse. Il n'a pu être liquéfié. Sa densité est égale à 0,92.

Sa formule C^4H^2 correspond à 4 volumes de vapeur. Sa composition centésimale est celle de la benzine $C^{12}H^6$ et du styrol $C^{16}H^8$.

Il ne diffère de l'aldéhyde et du glycol que par les éléments de l'eau; cependant on n'a pu l'obtenir avec ces corps.

V. Il fournit des dérivés parallèles à ceux du gaz oléfiant, en s'unissant au brome, à l'acide sulfurique, aux éléments de l'eau, à l'hydrogène.

VI. L'acide acétylsulfurique se forme comme l'acide éthylsulfurique avec le carbure et l'acide sulfurique concentré, par le concours d'une agitation violente, continue et longtemps prolongée; on sature ensuite par le carbonate de baryte. En évaporant on obtient l'acétylsulfate de baryte bien cristallisé.

VII. Au lieu de saturer, on peut distiller; on obtient ainsi par des

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 805. Avril 1860.

Digitized by Google

rectifications systématiques un liquide particulier, un peu plus volatil que l'eau, très-altérable, doué d'une odeur irritante, soluble dans 10 à 15 parties d'eau. Ce liquide est précipitable de sa solution aqueuse par le carbonate de potasse, mais il ne paraît pas l'être par le chlorure de calcium. C'est l'alcool acétylique $C^4H^4O^2$.

VIII. On peut changer l'acétylène en gaz oléfiant, en se servant de l'hydrogène naissant produit par la réaction du zinc sur l'ammoniaque, en présence du composé acétylcuivreux. Ce gaz oléfiant est mêlé avec de l'hydrogène et un peu d'acétylène : $C^4H^2 + H^2 = C^4H^4$.

Sur un carbure d'hydrogène nouveau dérivé de l'acide œnanthylique, par **M. Alf. RICHE** (1).

Quand on traite l'acide œnanthylique par un excès de baryte on obtient un liquide incolore, très-mobile, présentant une faible odeur aromatique et bouillant à 58°.

Son analyse conduit à la formule $C^{12}H^{14}$, confirmée par la densité de vapeur, qui a été trouvée égale à 2,96 — 3,06.

La densité théorique de $C^{12}H^{14}$ = 4 volumes est représentée par le nombre 2,97.

La formation du carbure s'explique ainsi :

$$C^{14}H^{14}O^4 + 2BaO = 2(BaO\ CO^2) + C^{12}H^{14}.$$

Le chlorure et le brome l'attaquent vivement pour donner des produits de substitution.

L'acide nitrique agit faiblement sur lui et ne fournit pas de produits nitrogénés.

Ce carbure a un point d'ébullition très-rapproché de celui de l'éthylbutyle découvert par M. Wurtz, mais son mode de production montre qu'il est isomérique et non identique avec ce composé. Il constitue le sixième terme de la famille dont le gaz des marais est le prototype; tandis que l'éthylbutyle est un homologue de l'éthyle, du butyle, etc.

La loi des points d'ébullition montre que ces deux composés doivent bouillir à des températures très-voisines.

En effet, le butyle $\left.\begin{matrix}C^8H^9\\C^8H^9\end{matrix}\right\}$ bout à 106°,

Et l'éthylbutyle $\begin{matrix}C^4H^5\\C^8H^9\end{matrix}$ bout à 62°.

La différence des points d'ébullition est de 44 ou 2×22 pour une différence de $2 \times C^2H^2$ dans la formule.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 815. Avril 1860.

Digitized by Google

D'autre part, l'hydrure d'amyle bout à 35° (Bauer) et le nouveau carbure à 58° : la différence est de 23° pour une différence de C^2H^2.

Le carbure nouveau, dérivé de l'acide œnanthylique, doit être nommé *hydrure de caproyle ou d'hexyle.*

Sur la synthèse de l'acide salicylique, par **M. H. KOLBE** (1).

On sait que M. Gerland a observé, il y a six ans, que l'acide anthranilique est converti par l'acide nitrique en acide salicylique, tandis que l'isomère de l'acide anthranilique, l'acide amidobenzoïque, se transforme dans les mêmes circonstances en acide oxybenzoïque (2). Ce fait a suggéré à l'auteur la supposition que l'acide salicylique possédait une constitution analogue à celle de l'acide éthylcarbonique; ce serait d'après lui l'acide phénylcarbonique :

$$\text{Acide éthylcarbonique} \quad \left.\begin{matrix} C^4H^5O \\ HO \end{matrix}\right\} C^2O^4.$$

$$\text{Acide phénylcarbonique} \quad \left.\begin{matrix} C^{12}H^5O \\ HO \end{matrix}\right\} C^2O^4.$$

Pénétré de l'idée que l'acide salicylique est un acide monobasique et que sa constitution est exprimée par la formule précédente, l'auteur a entrepris, avec M. Lautemann, quelques expériences sur la synthèse de l'acide salicylique, expériences qui ont été couronnées de succès.

Lorsqu'on dirige un courant d'acide carbonique dans de l'hydrate de phényle (alcool phénylique) en même temps qu'on y fait dissoudre du sodium, les trois corps se combinent immédiatement pour former du salicylate de soude en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène. Le produit de la réaction étant repris par l'eau, et la solution neutralisée par l'acide chlorhydrique, étant soumise à l'ébullition, de manière à chasser l'excès d'hydrate de phényle, on obtient, par le refroidissement, une quantité considérable d'acide salicylique pur.

Les auteurs sont occupés en ce moment à préparer, par le même procédé et à l'aide des hydrates de crésyle et de thymyle, les acides homologues $\left.\begin{matrix} C^{14}H^7O \\ HO \end{matrix}\right\} C^2O^4$ et $\left.\begin{matrix} C^{20}H^{13}O \\ HO \end{matrix}\right\} C^2O^4$. De la même manière, ils espèrent obtenir, avec le sulfure de carbone et l'hydrate de phényle, la combinaison $\left.\begin{matrix} C^{12}H^5O \\ HO \end{matrix}\right\} C^2S^4$, qui serait l'acide phénylxanthique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 125. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Janvier 1860.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XLII, p. 496.

Digitized by Google

Action du chlore sur l'aldéhyde valérique,
par **M. TH. KUENDIG** (1).

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans du valéral, la température commence par s'élever beaucoup; plus tard, il est nécessaire de chauffer pour terminer la réaction. Le liquide obtenu commence à bouillir à 100°, en dégageant des vapeurs chlorhydriques; mais le thermomètre ne reste stationnaire nulle part et monte jusqu'à 190°. A cette température il ne reste qu'une masse charbonnée. Les mêmes phénomènes se produisent dans une seconde distillation. Cependant le point d'ébullition du produit principal paraît être situé vers 147°. On a séparé les parties bouillant de 100 à 140°; celles passant de 140 à 148°, et enfin les parties supérieures.

Lavés à l'eau froide et traités ensuite par l'eau chaude et par les alcalis bouillants, ces divers produits ne donnent ni acide valérianique, ni acide chlorhydrique. Ils ne renferment donc pas de chlorure de valéryle.

Avec le bisulfite de soude, ils forment des précipités cristallins; la partie passant entre 140 et 148° se prend même en masse. Les cristaux, lavés à l'eau et à l'alcool, ont donné des nombres conduisant à la formule

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^5H^7Cl^2\cancel{O}\\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(\cancel{S}\cancel{O}^2)''\\ NaH\end{matrix}\right\}\cancel{O}.$$

Lorsqu'on fait agir le chlore sur le valéral au soleil, il ne se produit pas non plus de chlorure de valéryle; mais si le chlore a été en excès, on n'obtient plus de combinaison cristallisée avec le bisulfite de soude. Les résultats n'ont pas été différents lorsqu'on a versé le valéral dans des flacons remplis de chlore, comme M. Wurtz l'a fait pour l'aldéhyde vinique.

On sait que M. Cahours a obtenu par l'action du chlore sur l'alcool amylique un corps qu'il a nommé chloramylal, et pour lequel Gerhardt a proposé la formule $\cancel{C}^5H^8Cl^2\cancel{O}$. Cette formule paraît bien être la vraie; car M. Kündig, en répétant l'expérience de M. Cahours et en traitant par le bisulfite de soude le produit qui avait passé à la distillation entre 140 et 150°, a obtenu une combinaison cristallisée renfermant beaucoup de chlore.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] p. 1. Avril 1860.

Digitized by Google

Sur l'acroléine, par **MM. H. HUEBNER et A. GEUTHER** (1).

Pour préparer l'acroléine, il n'est pas nécessaire, comme l'avaient indiqué les auteurs dans un précédent travail (2), de mélanger la glycérine avec du sable. On peut parfaitement traiter à la fois, dans une cornue de 20 centimètres de diamètre environ, 200 grammes de glycérine par 400 grammes de sulfate acide de potasse. En opérant convenablement, on obtient de 25 à 28 °/₀ d'acroléine anhydre.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acroléine. En versant peu à peu une partie d'acroléine sur trois parties de perchlorure de phosphore, on voit se produire une vive réaction que l'on peut modérer en couvrant le perchlorure de phosphore d'une couche de protochlorure. Il ne se dégage pas d'acide chlorhydrique. La réaction terminée, on traite le produit par l'eau pour décomposer le perchlorure de phosphore, ou, ce qui vaut mieux, on commence par séparer par distillation les portions bouillant avant 100°, et on mélange séparément ces portions et les portions supérieures avec de l'eau. Le produit, insoluble dans l'eau, lavé soigneusement et séché sur du chlorure de calcium, est distillé de nouveau. Il donne un liquide incolore, bouillant à 84°,4, d'une odeur éthérée et douce, analogue à celle du chloroforme. Sa densité est de 1,170 à 25°. C'est le chlorure $C^6H^4Cl^2$ que les auteurs désignent sous le nom de *chlorure d'acroléine* (3). Ce chlorure, chauffé à 100° en vase clos, avec de l'ammoniaque aqueuse ou de l'ammoniaque alcoolique, donne du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acroléine-ammoniaque. Il est à peine attaqué, même à l'ébullition, par le sodium. Le chlore le transforme partiellement en cristaux (C^4Cl^6?). Il ne se combine pas avec le bisulfite de soude. Chauffé avec une solution d'azotate d'argent, il donne du chlorure d'argent.

Par analogie avec le chlorure dérivé de l'aldéhyde ($C^4H^4Cl^2$) qui, d'après M. Beilstein (4), n'est autre que le chlorure d'éthyle chloré, les auteurs supposent que leur chlorure peut être identique avec le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV p. 35. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Avril 1860.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 18. 1860.

(3) Chlorure d'acroléine signifie : combinaison de chlore et d'acroléine. Or le corps découvert par MM. Hübner et Geuther est évidemment un produit de substitution de l'acroléine. On peut le nommer chlorure de chlorallyle ou chlorure d'allydène, si l'on désigne sous le nom d'allydène (allylidène) le résidu $C^6H^5 - H = H^6H^4$. Le nom de chlorure d'acroléine nous semble impropre ; car il induit en erreur sur la constitution du produit. A. W.

(4) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 505.

Digitized by Google

chlorure d'allyle chloré, ou avec le corps obtenu en traitant par la potasse alcoolique le chlorure de propylène chloré $C^6H^5Cl^3$. Le point d'ébullition indiqué par M. Cahours pour le propylène dibromé, 120°, paraît s'accorder avec cette supposition (1).

Le chlorure d'acroléine, chauffé avec de la potasse alcoolique, pendant 24 heures, au bain-marie, en vase clos, a fourni quelques gouttes d'un liquide très-volatil, qui paraît être C^6H^3Cl, et en même temps un autre corps huileux, qui a donné à l'analyse à peu près les mêmes résultats que le produit bouillant de 110 à 120°, et provenant de l'action de l'alcoolate de soude sur le chlorure d'acroléine.

L'*acroléine* et l'*ammoniaque* se combinent en donnant un corps amorphe blanc ou jaunâtre, ressemblant au blanc d'œuf coagulé, et qu'on obtient facilement en dissolvant de l'acroléine dans son volume d'alcool ou d'éther anhydres, refroidissant la solution, ajoutant peu à peu de l'alcool saturé d'ammoniaque, et précipitant par l'éther.

L'acroléine-ammoniaque, séchée sur l'acide sulfurique, devient brun-rouge, transparente et très-dure. Elle devient beaucoup moins soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle se dissout facilement dans les acides et est précipitée de sa solution par les alcalis caustiques ou carbonatés. Ainsi précipitée et longtemps lavée, elle perd de plus en plus la propriété de se dissoudre dans les acides et s'y transforme en une masse gélatineuse. Elle forme des sels doubles avec le chlorure de platine et avec le bichlorure de mercure.

L'analyse conduit, pour ce composé, à la formule $C^{12}H^{10}AzO^3$ ou $C^{12}H^9AzO^2,HO$.

L'acroléine forme avec l'*acide acétique anhydre* un composé analogue à celui que M. Geuther a obtenu en chauffant dans des tubes scellés l'aldéhyde avec l'acide acétique anhydre. Ce corps bout à 180°, sa densité est de 1,076 à 22°C. Sa composition répond à la formule $C^{14}H^{10}O^8$ ou $C^6H^4O^2$, $2C^4H^3O^3$. Il possède une odeur de poisson forte et désagréable, et une saveur brûlante. Il réduit la solution ammoniacale d'azotate d'argent. L'hydrate de potasse le décompose à chaud en acroléine et acétate de potasse.

Ce même corps peut encore être obtenu, quoique impur et mélangé probablement de chlorure d'acroléine, par l'action de ce dernier chlorure sur l'acétate d'argent.

(1) Le chlorobromure que j'ai obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de propylène chloré bout vers 105°. (*Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 125.) C. F.

Digitized by Google

Lorsqu'on agite de l'acroléine avec du *bisulfite de soude*, on obtient une solution d'un jaune orange, qui ne possède plus l'odeur de l'acroléine et qui, évaporée au bain-marie, donne un sirop déliquescent. Ce sirop ne laisse dégager ni de l'acroléine, lorsqu'on le chauffe avec du carbonate de soude, ni de l'acide sulfureux, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique.

Notice préalable sur quelques dérivés de l'acide mucique et de l'acide pyromucique, par **MM. SCHWANERT et SCHULZ** (1).

Gerhardt déjà avait supposé que le furfurol pourrait être l'aldéhyde de l'acide pyromucique. Les auteurs viennent d'apporter à cette hypothèse l'appui des faits. M. Schulz a réussi à transformer le furfurol par l'ébullition de sa solution aqueuse avec de l'oxyde d'argent en pyromucate d'argent jouissant de toutes les propriétés du pyromucate dérivé de l'acide mucique. M. Schwanert, de son côté, a obtenu une combinaison cristallisée de furfurol avec les bisulfites alcalins, en mélangeant ce corps avec une solution concentrée de bisulfite, dans laquelle il se dissout facilement, et en laissant évaporer sur de l'acide sulfurique.

En étudiant le corps que M. Malaguti a obtenu par la distillation sèche du mucate d'ammoniaque, et qu'il a nommé bipyromucamide, M. Schwanert a été conduit à regarder ce composé comme l'amide d'un nouvel acide qu'il désigne sous le nom *d'acide carbopyrrolique*. En effet, lorsqu'on chauffe la bipyromucamide à 100°, dans un tube scellé, avec de l'eau de baryte, elle se transforme en acide carbopyrrolique et en ammoniaque :

$$\cancel{C}^5H^6Az^2\cancel{O} + H^2\cancel{O} = \cancel{C}^5H^5Az\cancel{O}^2 + AzH^3.$$

En faisant bouillir le contenu du tube pour chasser l'ammoniaque, saturant l'excès de baryte par l'acide carbonique, filtrant et évaporant jusqu'à cristallisation, on voit se déposer des lamelles nacrées de carbopyrrolate de baryte. Ce sel peut être chauffé pendant longtemps avec une solution concentrée de potasse sans se décomposer.

La solution aqueuse concentrée étant mélangée à froid avec de l'acide chlorhydrique, abandonne l'acide carbopyrrolique $\cancel{C}^5H^5Az\cancel{O}^2$ sous forme d'un précipité cristallin blanc, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 63 [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Avril 1860.

Digitized by Google

Le carbopyrrolate de plomb, constitue des lamelles nacrées peu solubles dont la composition répond à la formule $\cancel{C}^5H^4PbAz\cancel{O}^2$.

Lorsqu'on chauffe à 60° et au-dessus la solution d'acide carbopyrrolique, il se dégage de l'acide carbonique, et il se dépose une substance brune floconneuse, celle que M. Anderson (1) appelle rouge pyrrolique.

$$\cancel{C}^5H^5Az\cancel{O}^2 = \cancel{C}\cancel{O}^2 + \cancel{C}^4H^5Az.$$

Cette décomposition est tout à fait analogue à celles qu'éprouvent, par la distillation sèche, l'acide anthranilique et la leucine.

$$\underset{\text{Acide anthranilique.}}{\cancel{C}^7H^7Az\cancel{O}^2} = \cancel{C}\cancel{O}^2 + \underset{\text{Aniline.}}{\cancel{C}^6H^7Az.}$$

$$\underset{\text{Leucine.}}{\cancel{C}^6H^{13}Az\cancel{O}^2} = \cancel{C}\cancel{O}^2 + \underset{\text{Amylamine.}}{\cancel{C}^5H^{13}Az.}$$

Note sur la fermentation de l'acide mucique, par M. A. RIGAULT (2).

200 grammes de mucate de chaux pur ayant été délayés dans un demi-litre d'eau distillée, furent introduits avec 15 grammes de tissu musculaire du gésier de poulet et 50 grammes de carbonate de chaux (la capacité de saturation des acides produits pouvant dépasser en somme celle de l'acide mucique) dans un flacon muni d'un tube plongeant dans une cuve à mercure. L'appareil fut placé dans une étuve dont la température variait de 25 à 35°. La fermentation a commencé immédiatement.

Il s'est produit un gaz composé en majeure partie d'acide carbonique et d'un peu d'hydrogène.

Au bout de six semaines, la fermentation était terminée, et la liqueur évaporée, traitée par l'acide sulfurique, donnait un produit acide volatil dont l'odeur rappelait celle de l'acide acétique et celle de l'acide butyrique. L'analyse du sel d'argent montre qu'il est presque essentiellement composé d'acide acétique; la distillation fractionnée prouve que ce liquide bout pour la plus grande partie à 120°, mais qu'il reste dans la cornue un liquide huileux qui bout à 160°, et qu'à son odeur et à la composition de son sel d'argent on reconnaît être l'acide butyrique.

Ce mode de fermentation est exactement celui de l'acide citrique; c'est un lien de plus entre ces deux corps, qui ont une composition

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CV, p. 357.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 782. Avril 1860.

Digitized by Google

presque identique et qui se dédoublent tous deux en une molécule d'acide oxalique et 2 molécules d'acide acétique, lorsqu'on les soumet à l'action de la potasse en fusion.

Mémoire sur la fermentation alcoolique, par M. L. PASTEUR (1).

Nous avons inséré au tome Ier de ce Recueil, pages 43, 189, 310, 355, 519, plusieurs extraits de l'important travail de M. Pasteur sur la fermentation alcoolique, extraits qui résument les faits principaux qu'il a fait connaître.

L'auteur ayant publié dernièrement un mémoire très-étendu sur ce sujet, nous nous attacherons, dans un résumé succinct, à faire connaître l'ordre qu'il a suivi dans l'exposition des faits, en y joignant un énoncé rapide des interprétations qu'il donne à ces faits et des procédés analytiques qu'il a employés.

M. Pasteur appelle *fermentation alcoolique* la fermentation qu'éprouve le sucre sous l'influence du ferment qui porte le nom de *levûre de bière*.

Après avoir donné des détails historiques sur l'état actuel de la science concernant les produits de la fermentation alcoolique, l'auteur établit ce fait important, que la glycérine et l'acide succinique sont des produits de la fermentation alcoolique, et traite de leur séparation et leur dosage.

Quand la fermentation est terminée, on jette le liquide fermenté sur un filtre taré; après dessiccation à 100°, une pesée du filtre donne le poids à l'état sec du dépôt de levûre qui s'est rassemblé peu à peu au fond du vase où s'est opéré la fermentation.

On évapore le liquide avec une très-grande lenteur, jusqu'à ce qu'il soit réduit à un volume de 10 à 20 centimètres cubes, et on achève l'évaporation dans le vide sec.

Le résidu sirupeux est traité à diverses reprises par un mélange de 1 partie d'alcool à 90 et de 1 $^1/_2$ partie d'éther rectifié. Quoi qu'on fasse, le résidu insoluble offre une très-faible réaction acide; c'est sa nature. Après 7 ou 8 lavages, il n'y reste plus ni acide succinique ni glycérine.

Le flacon où l'on a recueilli le liquide est placé dans un bain-marie tiède pour chasser la plus grande partie de l'éther : on peut alors, en ajoutant de l'eau, évaporer dans une capsule de porcelaine sans craindre qu'en grimpant le liquide éthéré ne donne lieu à des pertes. Cette

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LVIII, p. 323. Mars et avril 1860.

Digitized by Google

évaporation doit se faire également à un feu très-doux et se terminer dans le vide sec.

On ajoute alors de l'eau de chaux pure bien limpide jusqu'à neutralité aussi exacte que possible. On évapore avec les mêmes précautions et on reprend le résidu par le mélange d'alcool et d'éther, mélange qui ne dissout que la glycérine. Le succinate de chaux impur qu'on obtient ainsi est mis à digérer dans la capsule même, où il se trouve avec de l'alcool à 80°; durant 24 heures l'alcool dissout les matières étrangères et laisse intact, cristallisé, presque incolore, le succinate de chaux. Recueilli sur un filtre taré, il est desséché et pesé.

Quant à la glycérine, elle est également pesée, après évaporation dans une capsule tarée du liquide alcoolique qui la tient en dissolution. Cette évaporation s'achève encore dans le vide sec, où la glycérine ne doit être maintenue que deux ou trois jours; car elle y diminue de poids, même à la température ordinaire, lorsqu'elle est privée d'eau.

L'auteur prouve ensuite que les éléments de l'acide succinique et de la glycérine sont empruntés au sucre et que la levûre ne prend aucune part à leur formation.

En employant une très-petite quantité de levûre pour faire une fermentation, il trouve que le poids d'acide succinique obtenu surpasse le poids total de la matière soluble de la levûre employée; il établit qu'il en est de même du poids de glycérine comparé à celui de la levûre.

La glycérine, l'acide succinique, l'alcool et l'acide carbonique ne sont pas les seuls produits de la fermentation. La levûre prend quelque chose au sucre : 100 grammes de sucre ont, dans une expérience, cédé plus de 1 gramme $^1/_2$ à la levûre; dans ce poids entre pour une bonne part la cellulose des nouveaux globules qui prennent naissance pendant la fermentation.

Équation de la fermentation alcoolique. — L'équation par laquelle on représentait anciennement la fermentation alcoolique était celle-ci :

$$C^{12}H^{11}O^{11}{}''HO = 2C^4H^6O^2 + 4CO^2.$$

Cette équation ne représente point le phénomène d'une manière exacte. La quantité d'acide carbonique que donne un poids déterminé de sucre n'est pas aussi considérable que l'indique l'équation précédente. Il en résulte qu'une certaine quantité de sucre disparaît sans obéir à cette équation.

L'auteur admet que ce sucre se dédouble en acide succinique, en gly-

Digitized by Google

cérine et en acide carbonique. En effet, il ressort de la comparaison des formules du sucre, de l'acide succinique et de la glycérine, que le sucre ne peut donner de l'acide succinique et de la glycérine sans fournir en même temps un autre produit, soit beaucoup moins hydrogéné, soit beaucoup plus oxygéné que le sucre lui-même. D'autre part, le dosage de l'acide carbonique établit matériellement qu'il se forme un volume de ce gaz, supérieur à celui qu'exige l'équation ordinaire de la fermentation appliquée à tout le sucre qui peut la subir. Par conséquent, l'acide carbonique est le produit oxygéné qui doit se former en même temps que la glycérine et l'acide succinique. La formule suivante représente assez bien la réaction qui fournit l'acide succinique et la glycérine :

$$49(C^{12}H^{11}O^{11}) + 109HO = \underset{\text{Acide succinique.}}{12(C^8H^6O^8)} + \underset{\text{Glycérine.}}{72C^6H^8O^6} + 60CO^2.$$

L'acide succinique et la glycérine sont des produits constants et nécessaires de la fermentation alcoolique.

Quant à l'acide lactique, c'est un produit accidentel de cette fermentation.

Toutes les fois qu'il y apparaît, et le cas est des plus rares, on peut être assuré que la levûre de bière est mêlée de levûre lactique.

Les deux levûres, vivant chacune pour leur propre compte, déterminent leurs transformations habituelles, et alors on trouve constamment dans le liquide fermenté, outre la glycérine et l'acide succinique, de l'acide lactique et de la mannite, ainsi qu'un nouvel acide dont il sera question plus tard.

Dans la deuxième partie de son travail, l'auteur examine ce que devient la levûre dans la fermentation alcoolique. Après avoir donné un historique de l'état actuel de la science sur la levûre de bière et ses modifications pendant la fermentation alcoolique, il établit que l'azote de la levûre ne se transforme jamais en ammoniaque pendant la fermentation alcoolique. Loin qu'il se forme de l'ammoniaque, celle qu'on ajoute peut disparaître, car il se produit de la levûre dans un milieu formé de sucre, d'un sel d'ammoniaque et de phosphates. (Voir T. I, page 189.)

Les globules de levûre sont formés par de petites vésicules à parois élastiques pleines d'un liquide qui est associé à une matière molle plus ou moins granuleuse et vasculaire, logée de préférence immédiatement au-dessous de la paroi, mais gagnant peu à peu le centre à mesure que le globule vieillit.

Digitized by Google

Les globules se reproduisent par bourgeonnement, comme l'a montré le premier M. Cagniard Latour.

Les globules translucides sans granulations sont les plus propres au bourgeonnement; il y a d'autant plus de granulations que le globule est plus vieux, moins actif, moins capable de bourgeonner.

M. Mistcherlich avait admis que les globules crèvent en épanchant leurs granules, qui répandent dans le liquide des séminules, lesquelles grossissent et deviennent des globules de levûre ordinaire.

L'auteur ne croit pas à ce fait, non plus qu'à celui de l'existence de deux sortes de levûres : la levûre supérieure et la levûre inférieure.

Tout le monde pensait que, dans la fermentation de l'eau sucrée par la levûre, une partie de la levûre se détruisait, et que, dans la fermentation de l'eau sucrée mêlée de matières azotées, le ferment, loin de se détruire, se développait par bourgeonnement; un examen approfondi a montré à l'auteur que, dans la fermentation des sucres, en présence des matières albuminoïdes, *il ne se fait pas plus et même moins de levûre* que dans le cas où l'on opère la fermentation avec de l'eau sucrée pure.

Dans tous les cas de fermentation de l'eau sucrée pure, si l'on a soin de déterminer le poids de matière azotée dissoute dans la liqueur fermentée, on trouve qu'ajouté au poids de levûre après la fermentation il dépasse très-sensiblement le poids total de levûre primitive. L'augmentation s'élève à 1,2 ou 1,5 % du poids du sucre.

La disparition de la levûre dans certains cas n'est qu'apparente. On recueille moins de levûre quand on en emploie beaucoup pour la fermentation, parce que la quantité qui s'en dissout est supérieure au poids des nouveaux globules formés.

Dans la fermentation du sucre en présence des matières albuminoïdes il se forme à peu près 1 % (du poids du sucre) de levûre et de produits solubles, un peu moins par conséquent que lorsque l'on opère avec de la levûre toute formée et de l'eau sucrée pure.

Les choses se passent donc de la même manière, qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas des matières albuminoïdes en présence du sucre et de la levûre; la petite différence observée tient sans doute à ce que les globules qui se forment au sein d'un milieu où l'aliment azoté est en excès ont plus d'activité, et sous un même poids décomposent plus de sucre que ceux qui prennent naissance dans un milieu appauvri en aliments minéraux ou azotés.

Par conséquent la levûre placée dans de l'eau sucrée vit aux dépens du sucre et de sa matière azotée et minérale, soluble, ou pouvant le

Digitized by Google

devenir par le fait des mutations qui s'effectuent entre les principes qu'elle renferme durant la fermentation.

On sait que les fermentations opérées avec un excès de sucre ont une durée pour ainsi dire indéfinie.

Ce fait se comprend avec facilité, puisque la matière azotée ne se détruit pas. Il n'y a que des déplacements ou des modifications de cette matière, mais elle reste dans l'état complexe que nous sommes habitués à rencontrer dans ces produits. Celle qui est soluble se fixe, il est vrai, en partie à l'état insoluble sur les globules. Mais la puissance d'organisation des globules est telle qu'on comprend que les globules anciens puissent céder à l'état soluble leurs matières azotées solides pour servir d'aliment aux globules récents et qu'ainsi la fermentation continue pendant longtemps.

L'azote de la levûre diminue pendant la fermentation pour une double cause : 1° parce que la levûre augmente de poids pendant la fermentation, par le fait de la matière cédée par le sucre, substance dépourvue d'azote; 2° par suite de la solubilité de certains principes azotés de la levûre.

Dans toute fermentation alcoolique une partie du sucre se fixe sur la levûre à l'état de cellulose. Quand la levûre se forme dans un milieu composé de sucre pur, de phosphates et d'un sel ammoniacal, il est évident 1° que la cellulose est constituée par les éléments du sucre; 2° que l'ammoniaque se combine avec une autre partie du sucre pour former les matières albuminoïdes solubles et insolubles des globules.

Les choses se passent-elles d'une manière analogue dans le cas de la fermentation du sucre en présence des matières albuminoïdes?

Les expériences prouvent qu'il y a plus de cellulose dans la levûre après qu'avant la fermentation, de telle sorte qu'il est très-probable, sinon certain, que toute la cellulose des globules de levûre est constituée par les éléments du sucre.

Mais, en dehors de la formation de la cellulose, il n'est pas possible de douter qu'une partie sensible du sucre se fixe sur la levûre; car si on ajoute au poids de la levure employée tout le poids de cellulose fixée pendant la fermentation, on n'atteint pas le poids total de la levûre et de sa partie soluble, tel qu'on le trouve après que la fermentation est achevée.

Le poids de cellulose de la levûre augmente considérablement pendant la fermentation; c'est une preuve de plus de la vie de la levûre pendant cet acte.

Dans toute fermentation alcoolique une partie du sucre se fixe sur

Digitized by Google

la levûre à l'état de matière grasse. Si on mêle à de l'eau sucrée pure de l'extrait d'eau de levûre, traité à plusieurs reprises par l'alcool et l'éther, et une quantité impondérable de globules frais, on obtient quelques grammes de levûre renfermant de 1 à 2 % de son poids de corps gras, facilement saponifiables et à acides gras cristallisables; cette graisse provient des éléments du sucre, car la levûre préparée dans un milieu formé d'eau, de sucre, d'ammoniaque et de phosphates renferme également de la matière grasse.

Vitalité permanente de la levûre. — Lorsqu'on mêle à de la levûre un poids de sucre proportionnellement très-faible, après qu'il a été décomposé, l'activité de la levûre continue, s'exerçant sur ses propres tissus avec une énergie et une rapidité extraordinaires, qui vont se ralentissant de plus en plus; on obtient alors des poids d'alcool et d'acide carbonique supérieurs à ceux que peut donner le sucre. Dans ces conditions on observe les faits suivants :

1° L'action de la levûre se porte d'abord sur le sucre;

2° La levûre réagit sur elle-même quand le sucre a été détruit en entier;

3° L'effet produit par la levûre sur elle-même n'est pas proportionnel au poids de la levûre.

L'auteur admet que les globules formés par la fermentation du sucre ne peuvent pas arriver à leur développement complet, faute d'une quantité suffisante de sucre, et qu'alors ces jeunes bourgeons, manquant de cette nourriture, vivent aux dépens des globules mères, ce qui produit la fermentation secondaire où la levûre se détruit elle-même.

En dernier lieu M. Pasteur traite des applications de quelques-uns des résultats qu'il a observés à la composition des liquides fermentés.

Puisque la glycérine et l'acide succinique sont des produits constants de la fermentation alcoolique, ils doivent exister dans le vin, la bière, le cidre, etc.

L'auteur a constaté qu'il en est ainsi, et il donne un procédé pour reconnaître et doser ces substances dans le vin. 1 litre de vin renferme de 6 à 8 grammes de glycérine et 1 gramme à 1gr,5 d'acide succinique.

Il termine son mémoire par le passage suivant, qui résume la conclusion fondamentale qu'il tire de ses importantes recherches : « Quant à l'interprétation de l'ensemble des faits nouveaux que j'ai rencontrés dans le cours de ces recherches, j'ai la confiance que quiconque les jugera avec impartialité reconnaîtra que la fermentation alcoolique est un

Digitized by Google

acte corrélatif de la vie, de l'organisation des globules, et non de la mort ou de la putréfaction de ces globules, pas plus qu'elle n'apparaît comme un phénomène de contact, où la transformation du sucre s'accomplirait en présence du ferment, sans lui rien donner ni rien lui prendre. »

Sur la paviine, nouvelle substance fluorescente contenue dans l'écorce du marronnier d'Inde, par **M. STOKES** (1).

Cette substance, cristallisable comme l'esculine, est aussi fluorescente, mais avec une lumière d'un vert bleuâtre. On l'obtient en faisant digérer de l'écorce de marronnier d'Inde avec de l'éther; elle se dépose par évaporation lente en cristaux aciculaires, dont la solution aqueuse est fortement fluorescente.

Elle paraît plus soluble dans l'éther que l'esculine, et se combine plus facilement que ce dernier corps avec l'oxyde de plomb.

L'écorce du marronnier d'Inde renferme en même temps l'esculine et la paviine, et sa décoction est fluorescente, avec une lumière d'une couleur intermédiaire entre celles de ces deux substances. En traitant cette décoction par le perchlorure de fer, ou par un sel d'alumine et par l'ammoniaque, et en précipitant partiellement la liqueur filtrée ammoniacale par l'acétate de plomb très-étendu, redissolvant le précipité par l'acide acétique et précipitant de nouveau par l'ammoniaque, on reconnaît que la liqueur filtrée est fluorescente, avec une lumière beaucoup plus bleue; d'un autre côté, le précipité décomposé par un bicarbonate alcalin donne une liqueur fluorescente, avec une lumière plus verdâtre que la solution primitive. Par une seconde opération, effectuée sur le liquide séparé du premier précipité, on obtient un liquide qui peut servir de type pour la couleur de la fluorescence de l'esculine. Le type de celle de la paviine est fourni par une décoction d'écorce de frêne, précipitée par beaucoup de sel d'alumine et d'ammoniaque, et filtrée.

La fraxine du prince de Salm-Horstmar ne paraît pas se distinguer de la paviine.

Sur l'emploi du coton-poudre pour la filtration des acides énergiques, etc., par **M. R. BOETTGER** (2).

M. Böttger recommande aux chimistes l'emploi du coton-poudre pour filtrer les acides concentrés et les liquides facilement décompo-

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XI, p. 17. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 115. 1860. N° 2.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] p. 111. Avril 1860.

Digitized by Google

sables par les matières organiques. Le coton-poudre, convenablement préparé, n'est attaqué à la température ordinaire que par l'éther acétique. L'auteur s'en sert avec le plus grand avantage pour filtrer l'acide azotique concentré, l'acide sulfurique fumant, l'acide chromique, le permanganate de potasse, et même les solutions concentrées de potasse et l'eau régale.

Sur la génération de la fuchsine, par **M. A. BÉCHAMP** (1).

On sait que cette matière se forme par l'action d'un grand nombre de matières salines ou autres sur l'aniline. On emploie principalement pour la préparation de cette belle substance certains chlorures, comme le bichlorure d'étain, ou des sels oxygénés comme le nitrate de mercure. Les sels de toutes les bases ne sont pas capables de produire cette matière par leur action sur l'aniline. Les sels à base réductible conviennent seuls; l'acide du composé n'intervient pas dans cette préparation. Quelque soit le procédé employé pour la préparation de la fuchsine, la composition de cette substance est la même. C'est une base organique peu soluble dans l'eau; à l'état hydraté, elle est rouge foncé; on l'obtient pure en la précipitant par l'éther de sa solution alcoolique; elle apparaît alors sous forme de paillettes non cristallisées d'un vert éclatant. Les solutions sont rouges. L'acide sulfureux les décolore peu à peu; mais par la concentration à une douce chaleur la couleur rouge reparaît. Ses sels sont incristallisables; leurs dissolutions sont rouges lorsqu'ils sont neutres, et jaunes en présence d'un excès d'acide.

La formule de la fuchsine est l'une des deux suivantes :

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2,$$

ou

$$C^{24}H^{12}Az^2O^2.$$

Contributions à l'histoire de la putréfaction, par **M. H. KARSTEN** (2).

M. Karsten a étudié l'action de l'air sur divers composés organiques non azotés parfaitement purs, soit en faisant passer sur ces composés un courant lent d'air sec, soit en les abandonnant pendant longtemps sur le mercure dans un tube gradué, avec de l'air ou de l'oxygène. Il a reconnu que l'amidon, la gomme arabique, la cire, le sucre, la colophane, donnent toujours naissance, dans ces conditions, à de l'acide

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 870. Mai 1860.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 346. 1860. N° 2.

Digitized by Google

carbonique en quantité notable. De ces substances, l'amidon en fournit le moins et la colophane le plus. Il se produit en même temps de l'eau ; mais on n'a pas pu trouver un rapport constant entre l'eau et l'acide carbonique. Cette production a lieu même à une température inférieure à 0°, et à l'abri de la lumière.

Si l'on remplace l'air ordinaire par l'air ozonisé au moyen du phosphore, l'action est beaucoup plus énergique, et l'on peut recueillir une quantité d'acide carbonique qui est à peu près le quadruple de celle produite par l'air ordinaire dans les mêmes circonstances.

Les substances soumises à l'action comburante de l'air ne sont pas altérées dans leurs propriétés; il paraît donc que la combustion fournit immédiatement les produits les plus simples possibles, l'acide carbonique et l'eau.

Le noir de fumée, deux fois calciné et enfermé encore chaud dans l'appareil, a donné aussi de l'acide carbonique.

L'empois d'amidon et le sucre dissous dans l'eau distillée bouillante fournissent une quantité d'acide carbonique beaucoup plus grande que les mêmes corps à l'état sec.

CHIMIE ANIMALE

Note sur la transformation du sucre en substances albuminoïdes, par M. SCHOONBRODT (1).

Les expériences de l'auteur l'autorisent à annoncer la possibilité de convertir le sucre en substances albuminoïdes, et la probabilité de ce fait que les substances albuminoïdes seraient de vrais nitriles des substances amyloïdes correspondantes, c'est-à-dire de la cellulose, de l'amidon, de la dextrine et du sucre.

Sur les substances albuminoïdes du tissu cellulaire, par M. A. ROLLETT (2).

L'auteur a opéré sur des tendons de cheval nettoyés avec beaucoup de soin. Après les avoir lavés complétement à l'eau distillée, il les a mis en digestion avec de l'eau de chaux pendant 48 heures. Les acides étendus ajoutés au liquide décanté en ont précipité des flocons blancs

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 856. Mai 1860.

(2) *Sitzungsberitche der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XXXIX, p. 308. Janvier 1860.

Digitized by Google

insolubles dans un excès d'acide étendu. La substance précipitée est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle se dissout dans l'acide nitrique ou chlorhydrique concentré, dans la potasse ou la soude caustique, dans l'eau de chaux ou l'eau de baryte; brûlée sur une lame de platine elle ne laisse pas de résidu fixe.

En discutant les propriétés de cette substance albuminoïde, l'auteur arrive à la conclusion qu'elle paraît être différente de toutes celles qu'on connaît actuellement.

Sur la présence dans le sang et dans l'urine de l'indican (matière génératrice de l'indigo), par M. Albert CARTER (1).

Il y a bien longtemps que pour la première fois on a signalé dans l'urine la présence accidentelle d'une matière colorée en bleu. Actuarius, Janus Plancus, et enfin le docteur Prout, ont établi des faits de ce genre; ce dernier même a nommé l'indigo. Dans ces dernières années, en 1845, M. Heller a publié sur ce sujet une série de recherches dont le mérite et l'exactitude ont été injustement déniés, si l'on en croit M. Carter. Par ces recherches ce chimiste prétendait établir que dans presque toutes les urines on pouvait déceler la présence d'une matière colorante qu'il nommait l'uroxanthine, et qui, sous diverses influences, devenait capable de donner une matière bleue, l'uroglaucine, et une matière rouge, l'urrhodine. M. Carter, reprenant ces expériences, comparant les résultats obtenus par Heller avec ceux publiés par M. Schunk, et tendant à prouver que dans les plantes du genre *indigofera* il préexiste non pas de l'indigo blanc, mais une matière particulière susceptible d'engendrer l'indigo bleu, substance qu'il nomme l'indican, M. Carter, disons-nous, est arrivé à cette conclusion que les travaux de Heller sont exacts, mais que la substance qu'il désigne sous le nom d'uroxanthine n'est autre que l'indican, l'uroglaucine de l'indigo bleu, et enfin l'urrhodine l'indigo rouge découvert par Berzelius.

Partant de cette donnée, M. Carter a entrepris depuis 1858 l'étude de l'urine et du sang; il dit avoir reconnu que dans toutes les urines l'on rencontre en quantité variable de l'indican susceptible de fournir de l'indigo; les pellicules colorées que l'on aperçoit quelquefois à la surface de ce liquide ne sont autres que de l'indican transformé par l'action de l'air en indigo bleu; quelquefois même cette substance est assez abondante pour pouvoir être isolée à l'état solide. Enfin, remontant à la source de cette curieuse production, M. Carter a recherché

(1) *Edinburgh Medical Journal*. Août 1859.

Digitized by Google

dans le sang la présence de l'indican, et il a pu en démontrer l'existence en opérant d'abord sur le sang d'un bœuf dont l'urine était chargée de cette substance, puis sur le sang de personnes d'âges très-différents. Du reste, malgré le grand nombre de ses observations, qui ne s'élève pas à moins de 220, M. Carter ne croit pas que l'on puisse rattacher la plus ou moins grande richesse de l'urine en indigo à tel ou tel état pathologique; des recherches ultérieures devront éclaircir ce point.

Plusieurs procédés peuvent être employés pour reconnaître dans l'urine la présence de la matière génératrice de l'indigo; voici celui que M. Carter recommande comme étant le plus simple et le plus sûr à la fois : Dans un tube à essais ordinaires on introduit l'urine à essayer sur une hauteur de quelques centimètres; on y ajoute lentement un tiers de son volume d'acide sulfurique du commerce (D = 1,830), en ayant soin de laisser celui-ci tomber au fond du liquide et y former une couche; puis on mêle intimement le tout par l'agitation. Il se produit immédiatement une coloration qui varie, suivant la richesse en indican, depuis le lilas jusqu'au bleu indigo le plus foncé. Si l'on veut opérer sur le sang, il faut procéder de la manière suivante : Aussitôt le sérum séparé du caillot, on le traite par une solution d'acétate de plomb jusqu'à cessation de précipité; on filtre, on fait bouillir rapidement pour coaguler l'albumine que le sel de plomb n'aurait pas précipitée; on filtre de nouveau, on ajoute au liquide refroidi un faible excès d'ammoniaque qui donne naissance à un léger précipité; celui-ci, recueilli sur un filtre, et traité encore humide par un excès d'acide sulfurique, se colore et prend la teinte de l'indigo rouge; après saturation par l'ammoniaque, cette coloration peut être enlevée par l'éther.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE

Décomposition des combinaisons gazeuses par les hautes températures produites au moyen de l'électricité, par **MM. H. BUFF** et **A. W. HOFMANN** (1).

Le point de départ de ce travail a été la pensée de mettre en évidence, par l'analyse, dans un cours public, les rapports de volume qui existent entre les divers éléments d'un composé gazeux. On a employé pour cela les étincelles de l'appareil de Ruhmkorff, et on a étudié également l'action de fils de platine ou de fer portés à une très-haute température par le passage d'un courant électrique, et celle de l'arc de la pile. Le gaz sur lequel on voulait expérimenter étant renfermé dans une éprouvette, sur le mercure, les étincelles ont été portées dans ce gaz au moyen d'un tube étroit recourbé en U, et dans l'une des extrémités duquel était soudé un fil de platine. Un second fil de platine, enroulé autour du tube, venait présenter un de ses bouts à une petite distance du fil soudé dans le verre, et plongeait d'ailleurs dans le mercure de la cuve; le tube en U était lui-même rempli d'une quantité de mercure suffisante pour que le fil intérieur soudé dans le verre baignât dans le métal. De cette façon la communication avec la bobine d'induction était facile à établir, et l'appareil destiné à produire les étincelles pouvait être introduit facilement dans l'éprouvette placée dans une cuve profonde, et pouvait être enlevé à tout moment. Une disposition analogue servait dans les expériences avec le fil rougi et avec l'arc de la pile.

Ammoniaque. — 4 centimètres cubes de ce gaz exigent de 1 heure 1/2 à 2 heures pour être décomposés par les étincelles d'une forte machine électrique.

Avec le fil de platine rougi, l'action n'est pas non plus très-rapide; cependant, à l'aide de 20 couples de Bunsen et d'un fil en spirale de $0,4^{mm}$ de diamètre, on est parvenu à doubler en 15 ou 20 minutes le volume de 25^{cc} d'ammoniaque.

L'arc de la pile (20 couples de Bunsen) a décomposé 23^{cc} en 5 minutes d'une manière assez complète pour ne pas laisser trace de réaction alcaline. La température élevée qui se produit dans ce cas, et qui

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CXIII, p. 129. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

Digitized by Google

porte le mercure à l'ébullition, peut empêcher d'employer ce moyen comme démonstration dans un cours public. Pour des expériences de ce genre, il vaut mieux avoir recours à l'étincelle d'induction, qui agit aussi avec une grande rapidité. 5^{cc},5 de gaz ont été décomposés par cette dernière en 4 minutes, et 11^{cc},3 en 7 minutes.

Méthylamine. — La décomposition n'est jamais complète; il se produit d'abord de l'hydrogène et du cyanhydrate de méthylamine, qui se condense en cristaux, et plus tard une matière goudronneuse.

La *triméthylamine* et l'*éthylamine* ont présenté des phénomènes analogues.

Cyanogène. — Un fil de fer rougi par le courant électrique décompose le cyanogène d'une manière lente, mais complète; il a fallu une demi-heure pour décomposer 50^{cc} de ce gaz. Au commencement de l'opération surtout les fils fondent rapidement en se transformant en fonte à l'aide du charbon du cyanogène, et l'on est obligé de les remplacer fréquemment.

L'arc de la pile agit plus rapidement; le charbon se sépare en épais flocons. Lorsque le gaz est humide, le volume du résidu augmente beaucoup par la production d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'ammoniaque. Il faut donc avoir grand soin de dessécher le cyanogène et les appareils avant l'expérience.

Les étincelles d'induction se prêtent mal à la décomposition du cyanogène, à cause du dépôt de charbon qui se produit rapidement et qui a bientôt réuni les pôles.

Le *protoxyde d'azote* est analysé en peu de minutes (3 à 4 minutes pour 30 ou 40^{cc}) par la spirale de fer rougie. L'oxygène se porte sur le fer, et le résidu d'azote occupe le volume primitif du gaz. L'arc de la pile, lorsque l'une des électrodes est en fer, produit le même résultat. Lorsque la spirale est en platine, on aperçoit des vapeurs rutilantes, dont l'apparition est accompagnée d'une augmentation de volume. Après quelques minutes le volume a atteint un maximum; les vapeurs rouges disparaissent, et il y a de nouveau diminution de volume. Ainsi dans la première phase de l'expérience le protoxyde d'azote se décompose en azote et en oxygène, qui s'unissent plus tard pour former de l'acide hypoazotique; ce dernier est absorbé par le mercure.

Les étincelles d'induction décomposent d'abord le protoxyde d'azote en oxygène et azote; mais bientôt ces deux gaz se combinent en donnant des vapeurs rouges, comme dans l'expérience précédente.

Le *bioxyde d'azote* est aussi décomposé rapidement par la spirale de

Digitized by Google

fer rougie; la combustion du fer se fait avec étincelles et se termine en 2 ou 3 minutes, sans qu'il reste une trace de bioxyde d'azote.

Sous l'action des étincelles d'induction on observe une décomposition plus lente du bioxyde avec formation de vapeurs rouges qui disparaissent peu à peu.

L'*air atmosphérique* donne, comme on sait, des vapeurs rouges sous l'influence des étincelles d'induction. L'humidité favorise la combinaison de l'oxygène et de l'azote. En deux heures, 12,5^{cc} d'air humide ont été réduits à 9,25^{cc} d'un gaz renfermant encore de l'oxygène, mais ne pouvant plus entretenir la combustion.

L'*oxyde de carbone* sec n'éprouve aucune altération en présence de la spirale de fer ou de platine rougie, ni même par l'arc de la pile ou par le flux d'étincelles. En présence de l'eau il se transforme, comme l'a déjà fait voir M. Grove, en acide carbonique, avec mise en liberté d'hydrogène.

L'*acide carbonique* se transforme lentement en oxyde de carbone par l'action du fil de fer incandescent. Il faut trois quarts d'heure pour décomposer entièrement 30^{cc} de ce gaz par l'arc de la pile, avec une électrode de fer. Lorsque le fil de fer n'est pas exempt de carbone, on aperçoit une augmentation notable de volume.

Avec les étincelles d'induction, il se produit d'abord une forte décomposition de l'acide carbonique; peu à peu cette décomposition se ralentit, et à un certain moment le mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène détone et reproduit le volume primitif d'acide carbonique.

Les vapeurs de *sulfure de carbone* sont décomposées rapidement par la spirale de fer, avec dépôt de charbon et production de sulfure de fer. La spirale de platine agit de même, en donnant un mélange de soufre et de charbon; il ne reste dans l'éprouvette aucun produit gazeux.

Gaz des marais. — On ne parvient pas à le décomposer complétement en hydrogène et charbon; cependant on obtient avec les étincelles d'induction un résultat meilleur qu'avec l'arc de la pile, et avec celui-ci une décomposition plus rapide qu'avec la spirale de fer.

Le *gaz oléfiant*, mis en présence de la spirale de platine rougie, a donné un dépôt abondant de charbon, sans changement de volume : il s'était donc transformé en gaz des marais.

L'arc de la pile et les étincelles d'induction mènent la décomposition plus loin, sans pouvoir l'achever complétement. L'hydrogène qui reste possède une odeur désagréable et brûle avec une flamme faiblement colorée.

Digitized by Google

L'*acide sulfureux* est absorbé complétement par la spirale de fer incandescente, avec production d'une belle lumière d'un blanc bleuâtre éclatant.

Les étincelles agissent lentement sur ce gaz ; il se produit aux électrodes une masse brune, qui est formée par une combinaison de soufre et d'acide sulfurique anhydre.

Un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène sec est transformé par le flux d'étincelles en acide sulfurique anhydre, qui cristallise sur les parois de l'éprouvette.

Hydrogène sulfuré. — Ce gaz est décomposé lentement et d'une manière incomplète par la spirale de fer rougie.

L'arc de la pile, avec une électrode de fer, agit plus rapidement ; le fer brûle, et il reste de l'hydrogène pur.

La spirale de platine donne des résultats moins satisfaisants ; l'étincelle d'induction au contraire produit en peu de temps une décomposition complète, avec dépôt de soufre.

L'*hydrogène phosphoré* est facilement décomposé par les spirales incandescentes et par les étincelles ; malheureusement ce gaz est presque toujours mélangé d'hydrogène, et il est par suite difficile de mettre en évidence par ce moyen les rapports de volume qui existent entre lui et l'hydrogène qu'il renferme. Il est nécessaire de l'analyser préalablement, pour tenir compte de l'hydrogène qui y est mélangé. Lorsqu'on emploie la spirale de platine, le phosphore se combine avec ce métal ; lorsqu'on se sert des étincelles d'induction, il se produit un dépôt de phosphore rouge.

La spirale de fer, ou l'arc avec une électrode de fer, décomposent assez rapidement l'*acide chlorhydrique*, mais pas d'une manière tout à fait complète.

Le flux d'étincelles n'y produit que très-lentement une légère diminution de volume, avec formation d'une pellicule de chlorure de mercure sur la surface de ce métal.

Les spirales de fer et de platine, l'arc de la pile et les étincelles d'induction n'agissent pas d'une manière sensible sur le *fluorure de silicium*.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE

Remarques sur l'acide sélénique et sur quelques séléniates, par M. E. WOHLWILL (1).

Tandis que l'acide sulfureux est un agent réducteur énergique, l'acide sélénieux est lui-même très-facilement réduit et n'est suroxydé que par quelques-uns des oxydants les plus puissants. Il ne réduit pas la solution de bichlorure de mercure, et, dans les solutions cuivriques, il donne simplement un précipité de sélénite cuivrique dans les circonstances où les sulfites alcalins donnent un précipité rouge de sulfite cuproso-cuivrique.

Cependant, comme l'a montré M. H. Rose, le chlore transforme une solution d'acide sélénieux en acide sélénique. Il agit de la même manière sur le sélénium en suspension dans l'eau et sur les sélénites alcalins.

Le chromate de potasse en solution, le peroxyde de manganèse et le peroxyde de plomb secs, suroxydent l'acide sélénieux lorsqu'on chauffe le mélange. L'auteur n'a jamais pu reconnaître la production d'un acide hyposélénique.

L'acide azoteux, agissant sur le sélénium précipité à l'état humide, ne fournit que de l'acide sélénieux.

L'auteur a préparé l'acide sélénique tantôt par l'action du chlore, tantôt en fondant un sélénite alcalin avec l'azotate de potasse, précipitant l'acide par un sel de plomb et décomposant ce dernier par l'hydrogène sulfuré. Il importe de remarquer que le séléniate de plomb n'est pas entièrement décomposé par l'hydrogène sulfuré, et qu'il en reste une portion notable mélangée au sulfure de plomb. Pour ne pas le perdre, on fond les résidus avec du carbonate de soude et du salpêtre (2).

L'emploi du chlore est très-commode pour préparer les séléniates, mais présente quelques difficultés quand on veut obtenir l'acide sélénique libre. En effet le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sélénique, qui se produit par l'action du chlore sur le sélénium en pré-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 169. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Mai 1860.

(2) Voir, en ce qui concerne la préparation de l'acide sélénique, la note de M. de Hauer, *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 202.

Digitized by Google

sence de l'eau, se transforme par l'évaporation en acide sélénieux, et cette transformation paraît commencer déjà à la température ordinaire.

On peut opérer comme il suit : On commence par préparer l'acide sélénieux en dissolvant du sélénium dans l'acide nitrique, et dans cette préparation il faut avoir soin d'achever l'évaporation dans une cornue munie d'un récipient, sous peine de perdre une quantité notable d'acide sélénieux. En effet, au moment où l'excès d'acide azotique et l'eau sont entièrement chassés, il se produit une ébullition subite, la cornue se remplit de vapeurs, et en même temps l'acide sélénieux se prend en masse neigeuse, analogue à l'acide carbonique solide.

On traite ensuite par le chlore l'acide sélénieux obtenu ou bien son sel de cuivre ; on laisse se dégager à l'air l'excès de chlore, et on ajoute du carbonate de cuivre jusqu'à ce que rien ne se dissolve plus. Le séléniate et le chlorure de cuivre peuvent ensuite être séparés soit par l'alcool, qui précipite le séléniate seul, soit par des cristallisations répétées. Enfin le séléniate de cuivre soluble, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide sélénique.

Mélange des séléniates et des sulfates isomorphes. — L'auteur étudie la composition et la forme des cristaux qu'on obtient en faisant évaporer des mélanges divers de séléniates entre eux et avec des sulfates. Nous ne pouvons pas entrer ici dans le détail de ces expériences, et nous nous bornons à indiquer les conclusions principales :

Dans un mélange de deux sels à bases et à acides différents et qu'on a amené à cristalliser, le rapport des bases correspond à peu près à celui des acides.

Dans un mélange isomorphe de sulfates, le sel qui entre en quantité moindre peut être remplacé par le séléniate correspondant sans qu'il y ait changement de forme. Il n'en est pas de même lorsque le séléniate remplace le sel prédominant.

Les séléniates mélangés entre eux présentent en général des rapports différents de ceux des sulfates ; la forme qu'on y rencontre le plus souvent est celle du sulfate de cuivre.

Les séléniates de zinc, de nickel et de fer cristallisent à la température ordinaire avec une quantité d'eau moindre que les sulfates correspondants.

Vers 0°, le séléniate de fer cristallise dans la forme du sulfate de fer ordinaire, et par conséquent avec 7 équivalents d'eau. Ces cristaux se transforment rapidement, en devenant opaques, en une agrégation de cristaux de la forme du sulfate de cuivre, et perdent en même temps de

Digitized by Google

l'eau. A une température plus élevée le séléniate ferreux cristallise dans la forme du sulfate de cuivre avec 5 Aq.

Sur les aluns séléniques (1). — On les obtient en dissolvant de l'alumine dans un excès d'acide sélénique et en neutralisant la liqueur par un carbonate alcalin. Ils sont tous facilement solubles dans l'eau froide, et celui de soude cristallise seulement dans les solutions très-concentrées, en même temps que du séléniate de soude, même en présence d'un excès de séléniate d'alumine. Ces séléniates doubles ont la forme ordinaire des aluns.

L'alun de chrome de l'acide sélénique est assez difficile à obtenir; il cristallise lorsqu'on abandonne longtemps à elle-même une solution concentrée de bichromate de potasse traitée à chaud par l'acide sélénique et l'alcool.

Préparation de l'acide phosphoreux, par **M. H. SCHIFF** (2).

Lorsqu'on introduit du phosphore ordinaire dans une solution de sulfate de cuivre, on le voit se recouvrir peu à peu de cristaux brillants de cuivre métallique, qui se transforment à la longue en phosphure de cuivre. Si l'opération se fait à l'abri de l'air, et si l'on renouvelle la solution en y ajoutant des cristaux de sulfate de cuivre, on finit par obtenir une liqueur très-acide ne renfermant que de l'acide sulfurique et de l'acide phosphoreux.

En neutralisant par la baryte une portion de la liqueur évaluée d'avance à l'aide de quelques essais, et en ajoutant ensuite l'autre portion, on peut obtenir, après avoir agité le mélange pendant plusieurs jours, une solution d'acide phosphoreux exempte d'acide sulfurique.

Sur la cyanuration du barium et sur la production de l'ammoniaque avec l'azote de l'air,
par **MM. MARGUERITTE** et **DE SOURDEVAL** (3).

La baryte calcinée en présence du charbon et de l'air se change très-aisément en cyanure de barium.

Ce cyanure se décompose à la température de 300° environ sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau, et dégage la totalité de l'azote qu'il renferme sous la forme d'ammoniaque.

(1) M. R. Weber a déjà obtenu le séléniate double de potasse d'alumine (voir *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 78).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 260. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Mai 1860.

(3) *Comptes rendus*, T. L, p. 1100. Juin 1860.

Digitized by Google

Sur un hydrate de peroxyde de fer anomal, par M. H. SCHIFF (1).

De l'hydrate d'oxyde de fer, conservé sous l'eau pendant plus de quinze ans, avait pris une couleur rouge brique et était devenu difficilement soluble dans les acides chlorhydrique, sulfurique et surtout azotique. Séché, il présentait tout à fait l'apparence du sesquioxyde anhydre pulvérisé, sans trace de cristallisation.

Cet hydrate renfermait $Fe^2O^3 + HO$.

Observations sur un mémoire de M. Béchamp relatif aux modifications allotropiques du peroxyde de fer, par M. L. PÉAN DE SAINT-GILLES (2).

L'auteur, à propos d'un travail de M. Béchamp dont nous avons donné un extrait, précise les caractères des deux modifications du sesquioxyde de fer, caractères qui l'ont amené à donner à ces modifications des noms différents : la première, qu'il appelle *basique*, est susceptible de reproduire immédiatement les sels de peroxyde de fer et se dissout à froid dans tous les acides ; la seconde, qu'il nomme *indifférente*, est au contraire insoluble dans les acides concentrés et donne seulement avec quelques acides (acétique, nitrique, chlorhydrique) une sorte de dissolution ou plutôt d'émulsion transparente, ne présentant aucun des caractères communs aux sels de fer.

Sur quelques sels de protoxyde d'étain, par M. E. LENSSEN (3).

En mélangeant une solution neutre de protochlorure d'étain avec une solution faiblement acidulée de phosphate de soude ordinaire, on obtient toujours un volumineux précipité blanc, qui devient, après peu de temps, grenu et cristallin et qui s'attache aux parois des vases, comme le phosphate ammoniaco-magnésien.

Ce précipité n'offre pas toujours la même composition ; lorsqu'on a ajouté le protochlorure d'étain en excès, le précipité constitue une combinaison de phosphate et de chlorure stanneux $3SnO,PhO^5 + SnCl + 2Aq$. Ce sel est inaltérable à l'air ; l'eau chaude ne le décompose pas. A 100°, il perd une partie de son eau de cristallisation.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 199. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Mai 1860.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LVIII, p. 467. Avril 1860.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 113. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Avril 1860.

Digitized by Google

Lorsque le phosphate de soude est en excès, on obtient un phosphate stanneux dont la composition répond à la formule :

$$3SnO,PhO^5 + \left.\begin{matrix}2SnO\\HO\end{matrix}\right\}PhO^5 + 3Aq.$$

Ce sel est insoluble dans l'eau et inaltérable à 100°. Au rouge, il se décompose en acide phosphorique et acide stannique, avec production d'étain métallique.

L'arséniate de potasse donne aussi deux sels différents, lorsqu'on le mélange soit avec un excès, soit avec une petite quantité de protochlorure d'étain. Dans le premier cas il se forme un composé :

$$3SnO,AsO^5 + SnCl + 2Aq,$$

tout à fait semblable au phosphate correspondant. Chauffé dans un tube bouché, cet arséniate se décompose avec dégagement de vapeurs blanches et formation d'un miroir d'arsenic métallique.

Lorsque l'arséniate de potasse est en excès, il se forme de l'arséniate de protoxyde d'étain

$$2SnO,AsO^5 + 2Aq$$

qui se transforme au rouge en AsO^3, et $2SnO^2$.

L'antimoniate de potasse, versé dans un excès de protochlorure d'étain, acidulé par l'acide acétique, donne un précipité blanc, floconneux, dont la composition paraît être $2SnO,SbO^5$.

Ce sel est facilement décomposable ; sa solution chlorhydrique chaude est précipitée en jaune orange par l'hydrogène sulfuré. Sec, il est coloré en brun noir par le même réactif.

L'auteur avait entrepris ces recherches en partie dans l'espoir d'obtenir par la décomposition de ces sels un oxyde inférieur de l'arsenic et de l'antimoine. Il n'a pas réussi, quoique l'odeur alliacée suffocante qui se produit lorsqu'on décompose par la chaleur le sel $2SnO,AsO^5 + SnCl + 2Aq$, puisse faire supposer qu'il y a eu production d'une certaine quantité de sous-oxyde d'arsenic.

Sur un acide antimonique sulfuré, par **M. H. SCHIFF** (1).

D'après M. Rammelsberg, lorsqu'on fait digérer du sulfure d'antimoine avec une solution moyennement concentrée de potasse, il se dépose de l'antimoniate acide de potasse, et en évaporant la solution jaune, on obtient des aiguilles blanches, qui sont pour M. Rammelsberg une combinaison d'antimoniate et de sulfoantimoniate de po-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 202. [NOUV. SÉR., T. XXXVIII.] Mai 1860.

Digitized by Google

tasse, et que l'auteur regarde comme le sel de potasse de l'acide sulfoxantimonique $(SbS)H^3O^2S$.

Ce sel, séché dans le vide, a donné à M. Schiff des nombres correspondant à la formule

$$\left.\begin{matrix}SbS\\K^2H\end{matrix}\right\}O^2S + H^2O$$

D'après les analyses de M. Rammelsberg, ce sel renfermerait un équivalent d'eau de plus.

Sur le sulfate de cuivre bibasique et ses dérivés,
par **M. ROUCHER** (1).

Si l'on maintient pendant plusieurs heures le sulfate de cuivre en cristaux dans un creuset de platine à une température rouge sombre, il se transforme en un corps jaune orangé amorphe et pulvérulent qui est le sulfate bibasique : $2CuO,SO^3$.

Ce sel ne s'altère pas dans l'air sec ; à l'air libre il attire lentement l'humidité et se prend en une masse verte qui est un mélange de sulfate de cuivre neutre et de sulfate tribasique $3,CuO,SO^3$, $2\,^1/_2\,HO$; ce sel est bleu clair légèrement verdâtre.

Le sulfate bibasique traité par l'eau peut encore, suivant l'auteur, fournir un sulfate quadribasique trihydraté et deux autres sels, dont les formules seraient :

$$17CuO,6SO^3,nHO$$

et

$$18CuO,7SO^3,28HO.$$

Sur un azotate ammonio-mercureux, par **M. C. RAMMELSBERG** (2).

En évaporant un mélange de solutions d'azotate d'ammoniaque et d'azotate de protoxyde de mercure, on voit cristalliser un sel appartenant au type du prisme rhomboïdal droit. On y reconnaît les faces b^1, M, g^1. Les faces M du prisme sont dominantes.

Angles principaux :		b^1 sur b^1	144°10′
—	—	M sur M	110°36′
—	—	M sur g^1	124°40′
—	—	b^1 sur g^1	107°55′

$$a : b : c = 0,6924 : 1 : 0,3649$$

D'après les résultats de deux analyses, la formule de ce sel est :

$$Hg^2O,AzO^5 + 2\,(AzH^4O,AzO^5) + 5HO$$

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, T. XXXVII, p. 249. Avril 1860.
(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 377. 1860. N°

Digitized by Google

Sur quelques nouveaux sels d'oxydule d'argent,
par M. WOEHLER (1).

M. Rautenberg a obtenu, d'après les indications de M. Wöhler, le *molybdate d'oxydule d'argent*, $Ag^2O,2MoO^3$ en faisant passer un courant d'hydrogène dans une solution ammoniacale de molybdate d'argent. La réduction a lieu déjà à la température ordinaire, même en opérant sur le sel sec, mais elle est beaucoup plus rapide lorsqu'on chauffe la liqueur à 90° environ ; le sel de protoxyde se dépose alors sous forme d'une poudre cristalline. Si la température s'élève davantage, le produit peut être mélangé de sel argentique ou bien d'argent métallique.

Le molybdate d'oxydule d'argent constitue une poudre brillante, noire, lourde, dans laquelle on reconnaît de petits octaèdres réguliers très-nets. L'acide azotique le dissout avec dégagement de protoxyde d'azote; la potasse lui enlève l'acide molybdique et laisse un résidu noir d'oxydule d'argent Ag^2O.

Le même procédé fournit le *tungstate d'oxydule d'argent* $Ag^2O,2WO^3$, sous forme d'une poudre noire, cristalline, brillante, présentant au microscope des facettes rhombiques. L'acide azotique le décompose en dissolvant l'argent et en laissant un résidu d'acide tungstique. La potasse, au contraire, dissout l'acide et laisse de l'oxydule d'argent.

Le *chromate d'oxydule d'argent* se produit aussi dans les mêmes circonstances, mais renferme toujours de l'argent métallique, et se réduit entièrement en métal à une température inférieure à 50°; c'est une poudre noire, amorphe, qui se dissout dans l'acide azotique concentré en commençant par devenir rouge, et dans l'acide azotique étendu, avec une coloration verte, l'oxydule d'argent réduisant dans ce cas l'acide chromique en sesquioxyde.

L'arséniate d'argent, dissous dans l'ammoniaque, se colore en brun par l'hydrogène et laisse déposer à la longue une petite quantité d'une poudre noire.

L'arséniate et le phosphate jaune d'argent sont transformés instantanément, par une solution de sulfate de protoxyde de fer, en une poudre d'un gris noir qui, d'après M. Traun, constitue un mélange d'oxydule d'argent et d'argent métallique. L'oxalate d'argent est réduit immédiatement à l'état métallique. Le chlorure d'argent n'est pas altéré.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 119. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Avril 1860.

Digitized by Google

M. Geuther a remarqué que l'hydrate cuivreux noircit par l'addition de l'azotate d'argent, sans doute par suite de la production de l'oxydule d'argent. Lorsqu'on ajoute très-peu d'hydrate cuivreux à une solution étendue d'argent et qu'on chauffe, on voit l'oxyde cuivreux se dissoudre, et après quelque temps, l'argent réduit se déposer en lamelles cristallines brillantes. D'après le même chimiste, le chlorure d'argent se réduit à l'état métallique lorsqu'on le fait bouillir avec une solution légèrement alcaline de sulfite de soude additionnée d'une petite quantité de sel ammoniac.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Analyse de la cronstedtite, par M. DAMOUR (1).

La matière analysée provient d'un très-bel échantillon dont l'École des mines a récemment fait l'acquisition.

1gr,0750 de matière ont fourni :

		En 10,000	Oxygène.		Rapports.
Silice	0,2300	0,2139		0,1118	1
Oxyde ferrique	0,3126	0,2908		0,0871	1
Oxyde ferreux	0,3604	0,3352	0,0744		
Magnésie	0,0430	0,0402	0,0158	0,0925	1
Oxyde manganeux	0,0109	0,0101	0,0023		
Eau	0,1050	0,0976		0,0868	1

Ces résultats peuvent se traduire par la formule :

$$(FeO,MgO,MnO)^6SiO^3 + Fe^2O^3SiO^3 + 6HO$$

L'échantillon analysé a été trouvé à Pzibram, en Bohême.

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur le titrage des solutions de fer, par M. R. ESPENSCHIED (2).

Le titre d'une solution de permanganate de potasse destinée au dosage volumétrique du fer peut se déterminer au moyen d'une solution

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LVIII, p. 99. Janvier 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 255. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Mai 1860.

Digitized by Google

titrée d'iode dans l'iodure de potassium, et d'une solution d'acide sulfureux, à la manière ordinaire. En effet :

$$Mn^2O^7KO + 5KI + 8HCl = 2MnCl + 5I + 6KCl + 8HO.$$

Observations pratiques sur les dosages d'azote par la chaux sodée,
par **M. J. BOUIS** (1).

I. L'auteur propose de remplacer le mélange d'acide oxalique et de chaux sodée qu'on place au fond du tube, par de l'oxalate de chaux séché rapidement à 110°.

Ce sel a l'avantage d'être anhydre, tandis que l'acide oxalique cristallisé renferme près de 43 % d'eau ; or lorsqu'on chauffe le mélange d'acide et de chaux sodée l'eau se dégage, et il arrive très-souvent aux personnes peu exercées de casser le tube et de perdre l'analyse. En outre, l'acide oxalique du commerce contient presque toujours de l'ammoniaque, et si on le purifie il est difficile de le conserver longtemps à l'état de pureté.

II. Les proportions de chaux et de soude constituant la chaux sodée ne doivent pas être modifiées au gré de chaque opérateur ; le mélange de 1 partie de soude et de 3 parties de chaux fournit seul des résultats exacts.

III. Il n'est pas nécessaire de faire arriver dans le tube un courant de vapeur d'eau lorsqu'on analyse des cyanures anhydres, comme quelques chimistes l'ont supposé.

IV. Il n'y a pas à craindre que l'ammoniaque qui se forme dans ces dosages soit décomposée en passant sur la chaux sodée, car l'auteur a reconnu que cet alcali pouvait traverser de longs tubes remplis de chaux sodée fortement chauffée, et même de chaux portée au rouge vif, sans subir de décomposition.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur la combinaison de l'oxyde de carbone avec le potassium,
par **M. B. C. BRODIE** (2).

On sait que M. Liebig a observé le premier le fait de la combinaison directe du potassium avec l'oxyde de carbone. Cette réaction et le

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, T. XXXVII, p. 266. Avril 1860.
(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XII, p. 269.

Digitized by Google

composé qui en résulte ont été l'objet de nouvelles recherches de la part de M. Brodie.

Lorsqu'on dirige du gaz oxyde de carbone pur, débarrassé par l'acide pyrogallique de toute trace d'oxygène, sur du potassium légèrement chauffé, une réaction se manifeste. Vers 80° le potassium commence à s'étaler à la surface du vase et il se forme des excroissances cristallines; enfin tout le potassium se convertit en une masse cristalline d'un gris mat. Pendant cette transformation du métal, l'absorption du gaz oxyde de carbone est faible ; mais il arrive un moment où elle a lieu rapidement et où la masse grise, d'abord formée et qu'il a été impossible d'obtenir à l'état de pureté, disparaît à son tour, avec dégagement de chaleur et formation d'une substance rouge.

100 parties de potassium ont donné en moyenne 171,6 parties de cette substance, ce qui revient à dire que 100 parties de celle-ci renferment 58,27 de potassium et 41,73 d'oxyde de carbone ; ces proportions répondent à la formule $K\cancel{C}\cancel{O}$ qui demande 58,33 % de potassium et 41,67 % d'oxyde de carbone.

L'auteur regarde comme probable que la masse grise d'abord formée renferme $K^2\cancel{C}\cancel{O}$ et que la substance rouge $K\cancel{C}\cancel{O}$ ou $K^2\cancel{C}^2\cancel{O}^2$ constitue un mélange de potasse anhydre et de rhodizonate de potasse. L'iodure d'éthyle et le chlorure de benzoyle ne réagissent pas sur cette substance ; mais au contact de l'eau, elle se décompose avec une violence extraordinaire. Elle détone même spontanément à l'état sec. On peut la conserver sous le naphte. Lorsqu'on la traite avec précaution par l'alcool anhydre, on observe un dégagement considérable de chaleur ; mais la décomposition est beaucoup moins violente que celle que provoque l'eau ; aucun gaz ne se dégage, mais une partie du potassium passe en solution et du rhodizonate de potasse reste sous forme d'une poudre rouge insoluble. Dans deux expériences, 100 parties de potassium ont absorbé 72,4 et 71,8 parties d'oxyde de carbone pour former la matière rouge, et celle-ci ayant été traitée par l'alcool, 38,4 et 41,77 parties de potassium, par conséquent les $^2/_5$ du métal sont entrés en dissolution. D'après ces données, on peut exprimer la réaction de l'alcool sur la substance rouge par l'équation suivante :

$$5K^2\cancel{C}^2\cancel{O}^2 = 2K^2\cancel{O} + K^6\cancel{C}^{10}\cancel{O}^8$$

La formule $K^6\cancel{C}^{10}\cancel{O}^8$ exprime la composition du rhodizonate de potasse; mais cette formule n'a pu être vérifiée par des analyses directes; car le rhodizonate de potasse s'oxyde avec la plus grande facilité en se transformant en croconate.

Digitized by Google

Lorsqu'il est parfaitement pur, le rhodizonate se dissout dans l'acide acétique étendu, en formant une solution rouge pâle qui donne avec l'acétate de baryte un précipité rouge vif. Mais pendant qu'on le lave, ce précipité rouge change de couleur; d'un autre côté, la solution du sel de potasse devient rapidement alcaline et jaunit en se transformant en croconate. Cette décomposition du rhodizonate de potasse en présence de l'air et de l'humidité, décomposition qui ne donne point naissance à de l'oxalate, peut être expliquée par l'équation suivante:

$$\underset{\text{Rhodizonate de potasse.}}{K^6C^{10}O^8} + H^2O + O^3 = \underset{\text{Croconate de potasse.}}{2K^2C^5O^5} + \underset{\text{Hydrate de potasse.}}{2KHO}$$

Recherches sur les combinaisons de l'arsenic avec le méthyle et l'éthyle, par **M. A. CAHOURS** (1).

Le potassium et le sodium étant susceptibles de former avec l'iode les composés KI et KI^3, on devait s'attendre à voir les iodures AzE^4I, PhE^4I, etc., s'unir à 2 équivalents d'iode pour former des composés analogues.

En effet M. Weltzien a fait déjà connaître quatre combinaisons azotées de cet ordre, savoir les corps

$$AzMe^4I^3$$
$$AzE^4I^3$$
$$AzMe^3EI^3.$$
$$AzMeE^3I^3.$$

L'arsenic a présenté à l'auteur de ce travail des résultats semblables. M. Cahours a obtenu des periodures d'arsénammomiums, composés cristallisant en aiguilles brunes à reflets métalliques qui rappellent les cristaux de permanganate de potasse. Ces periodures sont généralement peu solubles dans l'alcool et dans l'eau, surtout à froid; l'éther les dissout aussi en faible proportion.

Il a réalisé les combinaisons

$$AsMe^4I^3$$
$$AsE^4I^3$$
$$AsMe^3EI^3$$
$$AsMe^2E^2I^3.$$

Quand on les chauffe elles se détruisent et sont ramenées au groupement AsX^3.

En soumettant en effet à la distillation les composés

$$AsMe^4I^3 \quad \text{et} \quad AsE^4I^3,$$

(1) *Comptes rendus*, T. 1, p. 1022. Juin 1860.

Digitized by Google

l'auteur a obtenu, dans le premier cas, l'iodure de cacodyle, et dans le second, l'iodure de cacodyle éthylique (d'arsen-diéthyle).

$$AsMe^4I^3 = 2MeI + AsMe^2I$$
$$AsE^4I^3 = 2EI + AsE^2I$$

On a fait alors agir 2 équivalents d'iode sur 1 équivalent d'iodure de cacodyle ou 3 équivalents d'iode sur le cacodyle libre; comme on devait s'y attendre, il s'est séparé de l'iodure de méthyle et on a obtenu du diiodure d'arsémonométhyle

$$AsMe^2I + 2I = MeI + AsMeI^2$$
$$AsMe^2 + 3I = MeI + AsMeI^2$$

Distille-t-on enfin le diiodure d'arsémonométhyle avec 2 équivalents d'iode, ou fait-on réagir 5 équivalents d'iode sur le cacodyle, on obtient finalement AsI^3.

Il en est de même avec l'iodure du cacodyle éthylique.

L'iodure du cacodyle éthylique et le diiodure d'arsémonéthyle perdent leur iode en présence d'un excès d'oxyde d'argent à la manière des composés méthylés correspondants, et se transforment en acides cristallisables qui présentent les analogies les plus frappantes avec l'acide cacodylique et l'acide arsémonométhylique.

$(C^2H^3)^2HAsO^4$	$(C^4H^5)^2HAsO^4$
Acide cacodylique.	Acide cacodyléthylique.
$(C^2H^3)H^2AsO^6$	$(C^4H^5)H^2AsO^6$
Acide arsémonométhylique.	Acide arsémonéthylique.

Sur les éthers de l'acide sulfureux, par **M. L. CARIUS** (1).

L'acide éthylsulfureux et ses homologues présentent une grande analogie avec les acides phényl-et naphtylsulfureux. Tous ces acides en effet fournissent, avec le perchlorure de phosphore, des chlorures intermédiaires renfermant encore un radical d'alcool et capables de régénérer l'acide par l'action de la potasse, de donner naissance à des amides en réagissant sur l'ammoniaque, et de produire avec les alcools des éthers neutres. Mais les éthers neutres des deux groupes d'acides se comportent d'une manière très-différente dans diverses circonstances. Ainsi ceux du premier groupe peuvent être obtenus par l'action du chlorure de thionyle sur les alcools correspondants, ce qui n'a pas lieu pour l'alcool phénique; l'hydrate de potasse dédouble le sulfite d'éthyle en

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV. p. 140. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Mai 1860.

Digitized by Google

sulfite de potasse et alcool, tandis que dans les mêmes circonstances l'éther naphtylsulfureux ainsi que le sulfite de trichlorométhylamyle ne donnent jamais de sulfite ; enfin le perchlorure de phosphore agit sur les deux groupes d'éthers d'une manière différente, comme fait la potasse elle-même.

M. Carius avait annoncé (1) qu'en traitant l'éther sulfureux par une quantité d'hydrate de potasse dissous dans l'alcool absolu, insuffisante pour sa décomposition complète, il se formait de l'acide éthylsulfureux et de l'alcool. Il a reconnu depuis qu'il ne se produit que du sulfite de potasse et une petite quantité d'éthylsulfate de potasse dû à l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène de l'air et à l'action de l'acide sulfurique formé sur l'alcool.

En faisant passer un courant d'acide sulfureux lavé et séché dans de l'alcool absolu tenant en suspension de la baryte anhydre ou renfermant de l'alcool sodé, on n'obtient que du sulfite de la base employée, sans trace de sel d'un acide organique.

Chlorure méthylthionique. — Ce corps se prépare facilement au moyen de l'acide méthylsulfureux et du perchlorure de phosphore. L'acide méthylsulfureux s'obtient en oxydant le sulfure de méthyle par l'acide azotique, et en évaporant à plusieurs reprises au bain-marie, avec addition d'eau, jusqu'à ce que tout l'acide azotique ait été chassé. On ajoute peu à peu à l'acide obtenu 2 fois son poids de perchlorure de phosphore, et successivement encore de petites portions du réactif, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On distille, en recueillant à part les portions passant entre 150 et 153°, qui sont le chlorure méthylthionique pur :

$$\left.\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}SO\\CH^3\end{matrix} \quad (2).$$

C'est un liquide mobile, incolore lorsqu'il est récemment préparé, d'une odeur pénétrante et provoquant l'éternuement. Il est plus dense que l'eau et se décompose lentement, en présence de ce corps, en acide chlorhydrique et acide méthylsulfureux. Chauffé longtemps au bain-marie, dans un tube scellé, avec de l'alcool absolu, il donne du chlorure de méthyle, de l'acide méthylsulfureux, de petites quantités d'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 221.

(2) ou $\left.\begin{matrix}SO\\CH^3\\Cl\end{matrix}\right\}O$ dérivé de $\left.\begin{matrix}(SO)''\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$ par la substitution de Cl à HO.

C = 12 ; H = 1 ; O = 16. A. W.

Digitized by Google

sulfureux et du sulfite d'éthyl-méthyle. Ce dernier est en grande partie décomposé par l'eau avec dégagement d'acide sulfureux.

Chauffé en vase clos à 150 ou 160° avec le perchlorure de phosphore, le chlorure méthylthionique se décompose, comme tous les chlorures intermédiaires analogues, en donnant du chlorure de thionyle, de l'oxychlorure de phosphore, et le chlorure du radical alcoolique :

$$\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} SO \\ CH^3 \end{matrix} + PhCl^5 = Cl^2SO + ClCH^3 + PhOCl^3.$$

Chlorure méthylthionique. — Chlorure de thionyle. — Chlorure de méthyle. — Oxychlorure de phosphore.

Conservé seul dans un tube scellé, il se décompose, comme le chlorure éthylthionique, en chlorure de méthyle (ou d'éthyle) et en acide sulfureux, avec dépôt d'une quantité impondérable de matière charbonneuse.

Le chlorure trichlorométhylthionique se décompose au contact de l'alcool d'une manière analogue. Par contre, avec le perchlorure de phosphore, sa décomposition est très-complexe et fournit du chlorure de soufre, du chlorure de sulfuryle, du sulfochlorure de phosphore, de l'oxychlorure de phosphore, et probablement du chlorure de trichlorométhyle.

Le chlorure naphtylthionique obtenu par M. Kimberly se décompose par l'action du perchlorure de phosphore selon l'équation donnée plus haut et fournit, outre l'oxychlorure de phosphore et le chlorure de thionyle, du chlorure de naphtyle, bouillant à 260°, et identique avec le chlorure de naphtyle obtenu par la méthode de Laurent.

Les faits précédents conduisent l'auteur à rattacher à l'acide sulfureux, par leur nom et par leur formule, les corps qui sont regardés tantôt comme des dérivés de cet acide, tantôt comme des dérivés de l'acide sulfurique. Les réactions qui les lient à l'acide sulfurique s'expliquent facilement en tenant compte des relations des sulfites avec les sulfates. Il est probable que les acides disulfuriques (acide disulfonaphtalique, etc.) corrrespondant aux acides phényl-et naphtyl-sulfureux doivent être considérés d'une manière analogue.

Sur l'acide naphtylsulfureux, par **M. KIMBERLY** (1).

L'analogie des corps qui se groupent autour de la naphtaline avec ceux qui sont dérivés de la benzine a fait supposer l'existence d'un radi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 129. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Mai 1860.

Digitized by Google

cal *naphtyle* $C^{10}H^7$, c'est-à-dire celle d'un alcool $\left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\H\end{matrix}\right\}O$; d'autres corps de la même série dériveraient d'un glycol $\left.\begin{matrix}(C^{10}H^6)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ (1).

En cherchant à obtenir ces deux alcools hypothétiques, M. Kimberly a rencontré plusieurs combinaisons qu'il décrit dans ce mémoire.

Il a commencé par préparer l'acide naphtylsulfureux (acide sulfonaphtalique), dans l'espoir d'y trouver un point de départ pour la préparation de l'alcool naphtylique.

Chlorure naphtylsulfureux. — En mélangeant intimement, dans une capsule légèrement chauffée, un équivalent de naphtylsulfite de soude séché à 100° avec un équivalent de perchlorure de phosphore, puis lavant et broyant la masse solidifiée avec de l'eau, jusqu'à complète décomposition de l'oxychlorure de phosphore et dissolution du chlorure de sodium, on obtient un résidu de chlorure naphtylsulfureux. On purifie ce dernier en le séchant avec du papier joseph, le dissolvant dans l'éther pur d'alcool, le filtrant et évaporant la solution et séchant le résidu à 100°.

Ce chlorure a pour formule $ClC^{10}H^7SO^2$ (2); il est blanc, inodore; il fond à 65° et se solidifie à une température inférieure en masses lamelleuses arrondies. Il est soluble dans l'éther, dans la benzine, dans le sulfure de carbone et dans l'oxychlorure de phosphore; il l'est aussi dans l'alcool, mais non sans altération.

Il paraît être partiellement volatil sans décomposition, mais commence déjà à s'altérer à 120°.

L'eau et les solutions aqueuse et alcoolique de potasse décomposent le chlorure naphtylsulfureux, surtout à chaud, en acide chlorhydrique et acide naphtylsulfureux. Avec l'alcool absolu, on obtient de l'acide chlorhydrique et de l'éther naphtylsulfureux.

$$\underset{\text{Chlorure naphtylsulfureux.}}{\left.\begin{matrix}(SO)''\\C^{10}H^7\\Cl\end{matrix}\right\}O} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = ClH + \underset{\text{Éther naphtylsulfureux.}}{\left.\begin{matrix}(SO)''\\C^{10}H^7\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2}$$

Éther naphtylsulfureux $C^{10}H^7,C^2H^5,SO^3$. — Il est bon de n'employer dans la préparation de ce corps que 2 équivalents d'alcool pour 1 de chlorure naphtylsulfureux. On chasse par distillation l'excès d'alcool

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

(2) ou $\left.\begin{matrix}(SO)''\\C^{10}H^7\\Cl\end{matrix}\right\}O = Cl\left[\left.\begin{matrix}SO\\C^{10}H^7\end{matrix}\right\}O\right]'$ A. W.

Digitized by Google

et on lave le résidu par l'eau. L'acide chlorhydrique, qui prend naissance, forme avec l'alcool de l'éther chlorhydrique et de l'eau, qui décompose une partie du chlorure.

L'éther naphtylsulfureux constitue peu après sa préparation un liquide visqueux à la température ordinaire, et qui ne se solidifie pas même à — 8 ou — 10°. Si l'on a eu soin de ne pas le chauffer à 50°, pendant sa préparation ou sa purification, il cristallise au bout de quelques jours en lamelles agglomérées. S'il a été chauffé, il ne cristallise qu'après un temps beaucoup plus long. Il est insoluble dans l'eau, et miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther.

La distillation le décompose avec production d'acide sulfureux, de naphtaline et de matières charbonneuses.

La potasse le transforme en alcool et naphtylsulfite de potasse. Chauffé avec de l'eau à 150° environ, dans un tube scellé, il fournit de l'alcool, de la naphtaline et de l'acide sulfurique, sans produits accessoires, en vertu des deux équations suivantes :

$$C^{10}H^7,C^2H^5,SO^3 + H^2O = C^{10}H^7,H,SO^3 + O\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$$

$$C^{10}H^7,H,SO^3 + H^2O = H^2SO^4 + C^{10}H^7,H.$$

Avec le perchlorure de phosphore, l'éther naphtylsulfureux régénère le chlorure naphtylsulfureux, en même temps que du chlorure d'éthyle et de l'oxychlorure de phosphore.

Naphtylthionamide $AzC^{10}H^7,H^2,SO^2$ (1). — Le chlorure naphtylsulfureux, broyé dans une capsule avec de l'ammoniaque, s'échauffe et fond en une huile jaune, qui se prend en une masse amorphe d'un jaune clair.

Cette masse est lavée à l'eau ; dissoute dans l'alcool, elle cristallise avec des formes qui paraissent appartenir au type du prisme à base carrée. Les cristaux sont microscopiques.

La couleur de cette amide est le jaune grisâtre, le jaune clair lorsqu'elle est humide. A l'air, elle devient rougeâtre. Elle fond dans l'eau bouillante, en une masse visqueuse, sans se décomposer. Elle est soluble dans l'éther et dans l'alcool, dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide acétique cristallisable, dans l'ammoniaque.

La potasse la décompose en ammoniaque et naphtylsulfite de potasse.

(1) $$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}(SO)''\\C^{10}H^7\end{matrix}\right\}O\right]'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.$$

Digitized by Google

Dans cette amide, deux atomes d'hydrogène sont encore remplaçables par des radicaux monobasiques.

Argento-naphtylthionamide.— Une solution alcoolique de naphtylthionamide faiblement ammoniacale n'est pas précipitée par un excès d'azotate d'argent. Mais à mesure que l'ammoniaque s'évapore à l'air, il se dépose une substance cristalline blanche, qu'on peut obtenir pure par un lavage à l'eau. Ce sont de petites aiguilles rayonnées solubles dans l'alcool, l'éther, l'ammoniaque et, sans altération apparente, dans l'acide acétique cristallisable. Ce corps, dont la composition est exprimée par la formule $AzC^{10}H^7,AgH,SO^2$, s'altère à la lumière.

Benzoyl-naphtylthionamide $Az,C^{10}H^7,H,C^7H^5O,SO^2$ (1). — Ce corps s'obtient par la fusion de l'amide avec du chlorure de benzoyle. Il est soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable, et cristallise de ses solutions en prismes qui paraissent appartenir au type du prisme rhomboïdal oblique. La potasse le décompose en benzoate, naphtylsulfite et ammoniaque.

En solution dans l'alcool absolu, il donne avec l'ammoniaque et l'azotate d'argent, à mesure que l'ammoniaque s'évapore, un précipité floconneux amorphe d'*argento-benzoyl-naphtylthionamide*, difficilement soluble dans l'alcool, et décomposable par l'ébullition. On peut obtenir ce composé en aiguilles brillantes, microscopiques, en précipitant sa solution alcoolique et ammoniacale par un léger excès d'acide acétique, et en portant la température pendant quelques instants à 30 ou 40°.

Sur la transformation de l'acide lactique en alanine, par M. H. KOLBE (2).

On transforme l'acide lactique en chlorure de chloropropionyle (chlorure de lactyle), et celui-ci, au moyen de l'alcool, en éther chloropropionique (éther chlorolactique). Ce dernier est enfermé dans un tube hermétiquement fermé avec une solution concentrée d'ammoniaque et chauffé pendant plusieurs heures à 100°, jusqu'à ce que le tout soit transformé en un liquide homogène. On évapore ce liquide au bain-marie, on acidule le résidu par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on épuise la masse sèche et préalablement divisée,

(1) $$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}(SO)''\\C^{10}H^7\end{matrix}\right\}O\right]'\\(C^7H^5O)'\\H\end{matrix}\right\}Az$$

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 220. [Nouv. sér., T. XXXVII. Février 1860.

Digitized by Google

par un mélange d'alcool et d'éther. On sépare ainsi la plus grande partie du sel ammoniac formé ; cependant il en reste une certaine quantité en dissolution. Pour s'en débarrasser on fait bouillir la solution alcoolique avec de l'eau et on ajoute à la liqueur aqueuse de l'hydrate d'oxyde de plomb. Le chlore reste dans le précipité sous forme d'un composé basique de plomb. La liqueur filtrée est traitée par l'hydrogène sulfuré et concentrée après une nouvelle filtration. Elle laisse cristalliser de l'alanine au milieu d'une eau mère sirupeuse qui constitue probablement du lactate d'alanine.

La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Éther chloropropionique.}}{C^6H^7Cl(C^4H^5)O^4} + 2AzH^3 + 2HO = \underset{\text{Acide amidopropionique (alanine).}}{C^6H^5(H^2Az)O^4} + H^4AzCl + C^4H^6O^2$$

La transformation de l'éther chloropropionique en alanine (acide amidopropionique) s'accomplit donc en vertu d'une réaction sensiblement analogue à celle qui détermine la transformation de l'acide monochloracétique en glycocolle (acide amidoacétique). On sait que cette dernière réaction a été découverte il y a deux ans par M. Cahours. Elle est représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide monochloracétique.}}{C^4H^3ClO^4} + 2AzH^3 = AzHCl + \underset{\text{Acide amidoacétique (glycocolle).}}{C^4H^3(AzH^2)O^4}$$

Sur la transformation directe de l'acide lactique en acide propionique, par **M. E. LAUTEMANN** (1).

L'acide lactique ne diffère de l'acide propionique que par 2 équivalents d'oxygène, et l'on sait que M. Ulrich a réussi à transformer le premier de ces acides dans le second (2). La réduction de l'acide lactique s'effectue de la manière la plus directe par l'action de l'acide iodhydrique : de l'iode est mis à nu, et il se forme de l'acide propionique. On opère de la manière suivante :

De l'acide lactique étendu de son volume d'eau est saturé de gaz iodhydrique. La solution brune est chauffée à 140° dans un tube hermétiquement fermé. Elle se colore d'une manière intense et laisse déposer de l'iode. La solution acide est neutralisée par la potasse, sursaturée ensuite par l'acide sulfurique étendu et soumise à la distilla-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 217. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 388.

Digitized by Google

tion. Le produit distillé est saturé à chaud par le carbonate d'argent, et la solution filtrée est évaporée dans le vide. Il reste du propionate d'argent $C^6H^5AgO^4$.

La réduction de l'acide lactique peut s'effectuer d'une manière plus simple et plus complète encore lorsqu'on traite 3,5 parties de cet acide par une petite quantité d'eau et par 4 parties d'iodure de phosphore (PI^2). A l'aide d'une douce chaleur on favorise la réaction, et il distille de l'acide propionique coloré par de l'iode. On décolore cette solution par l'hydrogène sulfuré et on la sature à chaud par le carbonate d'argent. Le propionate d'argent se dépose par le refroidissement.

La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^6H^6O^6} + 2HI = \underset{\text{Acide propionique.}}{C^6H^6O^4} + I^2 + 2HO$$

Sur la transformation de l'acide tartrique et de l'acide malique en acide succinique, par **M. R. SCHMITT** (1).

Il existe une relation très-simple entre les acides propionique, lactique et glycérique, qui renferment, pour un même nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène, des quantités croissantes d'oxygène. La même relation existe, d'un autre côté, entre les acides succinique, malique et tartrique, comme le font voir les formules suivantes :

$C^6H^6O^4$ Acide propionique.	$C^8H^6O^8$ Acide succinique.
$C^6H^6O^6$ Acide lactique (acide oxypropionique).	$C^8H^6O^{10}$ Acide malique (acide oxysuccinique).
$C^6H^6O^8$ Acide glycérique (acide dioxypropionique).	$C^8H^6O^{12}$ Acide tartrique (acide dioxysuccinique). (2)

M. Lautemann ayant découvert une méthode très-élégante de trans-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 106. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Avril 1860.

(2) MM. Perkin et Duppa (*Philosophical Magazine*, 4e sér., T. XVII, p. 280, et *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 852) ont les premiers appelé l'attention des chimistes sur ces curieuses relations en établissant le parallèle suivant entre les deux séries d'acides se rattachant l'une à l'acide acétique, l'autre à l'acide succinique.

$C^4H^4O^4$ Acide acétique.	$C^4H^4O^6$ Acide glycolique.	$C^4H^4O^8$ Acide glycérique.
$C^8H^6O^8$ Acide succinique.	$C^8H^6O^{10}$ Acide malique.	$C^8H^6O^{12}$ Acide tartrique.

On sait que la relation qui existe entre l'acide acétique et l'acide glycolique a été découverte par MM. Hoffmann et Kekulé. Cette relation établie, rien n'était

Digitized by Google

former l'acide lactique en acide propionique, on pouvait espérer, en raison des relations qui viennent d'être rappelées, que la même méthode pourrait être appliquée à la transformation des acides tartrique et malique en acide succinique. L'expérience a démontré qu'il en est ainsi.

Lorsqu'on dissout de l'acide malique pur dans une solution saturée d'acide iodhydrique et qu'on chauffe le mélange pendant 8 heures au bain d'huile dans un tube hermétiquement fermé, de l'iode est mis à nu, et après le refroidissement les parois du tube se recouvrent de cristaux d'acide succinique colorés par de l'iode. On purifie ces cristaux en les dissolvant dans l'eau et en faisant bouillir pendant quelque temps la solution. Par l'évaporation l'acide se repose de nouveau, on le lave à l'éther et on le fait cristalliser de nouveau dans l'eau. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^8H^6O^{10}} + 2IH = 2HO + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^8H^6O^8} + I^2$$

Une solution d'acide tartrique saturée d'acide iodhydrique et chauffée au bain d'huile à 120° pendant 6 à 8 heures laisse également déposer de l'iode : l'acide tartrique se réduit et se transforme en acide succinique

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^8H^6O^{12}} + 4HI = 4HO + I^4 + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^8H^6O^8}$$

Résultats d'une expérience entreprise dans le but de modifier l'acide tartrique par voie de réduction, par **M. DESSAIGNES** (1).

L'auteur a réussi à réduire l'acide tartrique et à le convertir en acide succinique.

On introduit dans un tube de l'iode et du phosphore dans les proportions nécessaires pour faire du biiodure, mais on les sépare par un poids égal d'acide tartrique en poudre. On ajoute un peu d'eau, et on chauffe le tout au bain d'eau bouillante pendant plusieurs jours dans un tube scellé. Le mélange, qui se colore fortement dès que l'iode

plus facile que de prévoir celle qui existe entre l'acide propionique et l'acide lactique, et qui est exactement la même.

Cet extrait du travail de M. R. Schmitt était rédigé lorsque parut dans le *Compte rendu* (T. L, p. 759) une note de M. Dessaignes concernant la transformation de l'acide tartrique en acide succinique au moyen de l'iodure de phosphore. Il est évident, d'après les dates de ces publications, que MM. Schmitt et Dessaignes sont arrivés à l'insu l'un de l'autre aux mêmes résultats. A. W.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 759. Avril 1860.

Digitized by Google

vient au contact avec le phosphore, se décolore rapidement lorsqu'on chauffe, puis se colore de nouveau de plus en plus par la séparation de l'iode. Le contenu du tube étendu d'eau, puis évaporé, dépose des cristaux qui, débarrassés d'iode par le sulfure de carbone et purifiés, ont présenté les propriétés de l'acide succinique. Le sel d'argent, en outre, a été analysé.

Sur l'acide quinovique, par **M. E. DE VRIJ** (1).

L'auteur de ce travail a répété les expériences de M. Hlasiwetz et a trouvé, comme lui, que l'acide quinovique de MM. Pelletier et Caventon était une glucoside se dédoublant en un acide cristallin peu soluble dans l'alcool et en une espèce de sucre probablement identique avec la mannitane.

Il a constaté en outre que cette glucoside est toujours accompagnée dans le quinquina par une autre matière amère qui n'est pas soluble comme elle dans le chloroforme et dans l'alcool.

Cette nouvelle matière n'est autre chose que l'acide cristallin, produit du dédoublement de la glucoside, et qui, uni à une matière sucrée, constitue le corps nommé jusqu'ici *acide quinovique*.

Il propose de réserver cette dernière dénomination à l'acide peu soluble qui est un des éléments de cette glucoside, et de donner à la glucoside elle-même le nom d'*amer de cinchona*.

Sur l'alcool anisique et sur deux bases oxygénées qui en dérivent, par **M. S. CANNIZZARO** (2).

L'alcool anisique, découvert en 1854, a été le premier exemple d'une classe nouvelle d'alcools contenant un nombre d'atomes d'oxygène double de celui que renferment les alcools jusqu'alors étudiés. MM. Cannizzaro et Bertagnini avaient interprété ce fait en admettant que le radical de ce nouveau type d'alcools était oxygéné. La découverte du glycol par M. Wurtz a fait supposer à M. Cannizzaro que cet alcool appartenait à la classe des glycols. Dans cette supposition, le cinnamène (styrol) en serait le radical. On a en effet

$$\underset{\text{Cinnamène.}}{\mathrm{C^8H^8}} + 2\mathrm{HO} = \underset{\text{Alcool anisique.}}{\mathrm{C^8H^{10}O^2}}$$

Ce savant a obtenu deux alcalis oxygénés dérivés de l'alcool anisique;

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, T. XXXVII, p. 255. Avril 1860.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 1100. Juin 1860. — H = 1, C = 12, O = 16.

Digitized by Google

mais leur existence paraît favorable à l'opinion qui fait de l'alcool anisique un alcool monoatomique.

En effet, dans ces deux bases le résidu oxygéné joue le rôle d'un radical monoatomique, comme le montrent les formules suivantes :

Alcool anisique	$C^8H^{10}O^2 = \left.\begin{matrix}C^8H^9O\\H\end{matrix}\right\}O$
Éther anisochlorhydrique	$C^8H^9OCl = \left.\begin{matrix}C^8H^9O\\Cl\end{matrix}\right\}$
Anisammine primaire	$C^8H^{11}OAz = \left.\begin{matrix}C^8H^9O\\H^2\end{matrix}\right\}Az$
Anisammine secondaire	$C^{16}H^{19}O^2Az = \left.\begin{matrix}(C^8H^9O)^2\\H\end{matrix}\right\}Az$

Néanmoins, l'auteur ne considère pas ces résultats comme décisifs en faveur de l'opinion qui regarde l'alcool anisique comme monoatomique, et il fait de nouvelles expériences pour éclaircir ce point.

Pour obtenir les nouvelles bases, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sur l'alcool anisique pur, en empêchant qu'il ne s'échauffe trop; on mélange la couche supérieure, qui est l'éther anisomonochlorhydrique C^8H^9ClO, avec une solution alcoolique concentrée d'ammoniaque. Il se fait un dépôt blanc formé de sel ammoniac et d'une substance amorphe insoluble dans l'eau, qu'on recueille sur un filtre.

On évapore la solution alcoolique filtrée; on obtient un résidu qui, lavé à l'éther, constitue un mélange des chlorhydrates des deux bases.

On les sépare aisément, parce que le sel de l'anisammine secondaire est bien moins soluble dans l'eau froide que le sel de l'anisammine primaire.

Pour extraire les alcalis on dissout ces sels dans la plus petite quantité d'eau froide possible; on y verse de l'ammoniaque ou un autre alcali, on agite avec de l'éther et on évapore la solution éthérée.

L'anisammine primaire s'obtient cristallisée en petites aiguilles; l'anisammine secondaire forme d'abord une huile dense qui cristallise en lames blanches après quelques jours de repos.

L'une et l'autre sont des bases énergiques; elles sont solubles dans l'alcool et dans l'éther; l'eau dissout mieux la première que la seconde. L'anisammine primaire fond au-dessus de 100° en se colorant; l'anisammine secondaire fond et se solidifie entre 32 et 33°.

Le chloroplatinate de la première base $C^8H^{12}AzO,HCl,PtCl^2$ cristallise en petites lames d'un jaune d'or.

Le chloroplatinate de la seconde base $C^{16}H^{19}AzO^2,HCl,PtCl^2 + H^2O$ se précipite sous forme d'un liquide huileux brun; il se prend peu à

Digitized by Google

peu en une masse de petites aiguilles jaunes ; il perd son eau à 100° (1).

Sur les propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine,
par **M. BERTHELOT** (2).

Dans ce travail, l'auteur discute les questions suivantes :

Quelles sont l'intensité et les limites des oxydations indirectes provoquées par l'essence de térébenthine?

M. Berthelot a examiné avec détail l'oxydation de l'indigo et celle du pyrogallate de potasse, et a tâché de préciser ces phénomènes par des mesures.

(1) Les résultats exposés ci-dessus, relativement aux bases oxygénées dérivées de l'alcool anisique, conduisent M. Cannizzaro à envisager l'alcool anisique plutôt comme monoatomique que comme diatomique. Quant à moi, je tirerais de ces faits une conclusion précisément opposée. Il me paraît évident, en effet, que ces bases oxygénées sont les analogues de celles que j'ai obtenues par l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène. J'ai décrit une base renfermant

$$\mathrm{C^4H^{11}AzO^2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^4O}\\ \mathrm{C^2H^4O}\end{matrix}\right\}\mathrm{AzH^3} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5O}\\ \mathrm{C^2H^5O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}.$$

L'anisammine secondaire de M. Cannizzaro

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^8H^8O}\\ \mathrm{C^8H^8O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}.$$

est évidemment l'analogue de cette base. (Voir, au sujet de la constitution des bases oxyéthyléniques, la note de la page 68 du T. II du *Répertoire de Chimie pure*.) En un mot, les bases de M. Cannizzaro sont les bases monoatomiques dérivées de l'oxyde de cinnamène, et on pourrait les formuler :

$$\mathrm{C^8H^8O,AzH} \text{ et } \left.\begin{matrix}\mathrm{C^8H^8O}\\ \mathrm{C^8H^8O}\end{matrix}\right\}\mathrm{AzH^3}.$$

Mais je préfère les formules données par M. Cannizzaro. On remarquera d'ailleurs que le groupe $\mathrm{C^8H^9O} = \mathrm{C^8H^8O,H}$ correspond exactement au groupe $\mathrm{C^2H^5O} = \mathrm{C^2H^4O,H}$ qui figure dans les formules que j'ai données. Quant aux bases diatomiques se rattachant à l'alcool anisique, et qu'on pourrait nommer bases cinnaméniques, elles auraient pour formules :

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C^8H^8})''\\ \mathrm{H^4}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az^2} \quad \left.\begin{matrix}(\mathrm{C^8H^8})''^2\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az^2} \text{ et } (\mathrm{C^8H^8})''^3\mathrm{Az^2}, \text{ etc.}$$

En résumé, je pense que les belles expériences de M. Cannizzaro nous ont fait connaître le premier glycol de la série aromatique, et je donne, en terminant, les formules qui représentent, selon moi, le glycol anisique et sa combinaison chlorhydrique.

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C^8H^8})''\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} \text{ glycol anisique (alcool anisique)}$$

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C^8H^8})''\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \text{ chlorhydrine du glycol anisique}$$

ou $\mathrm{C^8H^8O,HCl}$, chlorhydrate d'oxyde de cinnamène.

Je regarde comme probable qu'on obtiendra l'oxyde de cinnamène en traitant la chlorhydrine par la potasse. A. W.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LVIII, p. 426. Avril 1860.

Digitized by Google

1° Indigo. — Dans un flacon de 10 litres on a introduit 5 centimètres cubes d'essence de térébenthine rectifiée depuis quelques semaines, 50 grammes d'eau et 100 centimètres cubes d'une solution titrée d'indigo. Ces 100 centimètres cubes exigeaient pour leur décoloration 50 centimètres cubes de chlore, c'est-à-dire 25 centimètres cubes d'oxygène ; le tout a été maintenu entre 20 et 30° pendant huit mois. On ajoutait l'indigo par fraction de 50 centimètres cubes.

L'expérience, commencée le 29 novembre 1858, a été terminée le 13 juillet 1859.

En 7 jours, 1 volume d'essence a déterminé l'absorption de 20 volumes d'oxygène.

En 16	jours l'absorption était de	40	volumes d'oxygène.
En 25	—	60	—
En 37	—	80	—
En 63	—	102	—
En 77	—	108	—
En 160	—	135	—
En 182	—	146	—
En 220	—	168	—

A ce moment, l'essence était complétement résinifiée et avait perdu toutes ses propriétés.

L'action seule de l'air et de l'eau, prolongée durant le même temps, a été impuissante à produire la décoloration de l'indigo. La rapidité de l'absorption a varié d'une façon singulière durant ces expériences.

En se fondant sur les résultats précédemment indiqués, on voit que la proportion d'oxygène absorbée par l'indigo s'élève au douzième de la proportion nécessaire pour brûler complétement l'essence. Autrement dit, l'équivalent d'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$ détermine l'absorption par l'indigo de 4,7 équivalents d'oxygène.

2° Pyrogallate de potasse. — L'oxydation de ce principe par l'essence est immédiate, et elle atteint au bout de quelques instants sa limite extrême.

3° Mercure. — L'essence active jouit de la propriété d'émulsionner et d'éteindre le mercure par le seul fait de l'agitation. En même temps se développe une poudre noire qui semble formée de protoxyde de mercure.

4° Sucre. — En abandonnant pendant 7 mois dans un grand flacon une solution de sucre de canne avec un peu de chaux éteinte, le tout placé sous une couche d'essence, on a obtenu une proportion notable d'acide oxalique.

Digitized by Google

II. *Dans quelles conditions l'essence peut-elle acquérir ou perdre ses propriétés oxydantes?*

Voici comment on communique à l'essence ses propriétés oxydantes:

1° Il suffit d'abandonner l'essence récemment distillée à elle-même dans un vase à demi rempli.

2° L'influence de la lumière solaire est utile, mais elle n'est nullement indispensable.

3° Le temps nécessaire n'est pas très-long; car l'essence privée de cette aptitude oxydante ne paraît jamais l'être d'une manière absolue, si l'on n'a pas soin d'exclure le contact de l'air.

4° L'essence douée des propriétés oxydantes les conserve pendant plusieurs années, et probablement jusqu'à sa résinification totale.

L'essence qui possède les propriétés oxydantes peut en être privée par plusieurs méthodes :

1° En la portant à la température de l'ébullition (160°). Dans ces conditions, elle ne dégage point d'oxygène.

2° En agitant l'essence dans un vase clos ou sur le mercure avec du pyrogallate de potasse.

3° En agitant à froid ou à 100°, avec un excès de teinture d'indigo, l'essence contenue dans un vase scellé et privé d'air.

On n'a trouvé aucune différence physique entre l'essence active et la même essence rendue inactive.

III. *Quelle est la relation véritable entre l'essence qui détermine l'oxydation et l'oxygène qui en est l'agent?*

On a d'abord déterminé le pouvoir oxydant de l'essence elle-même, indépendamment de toute action de l'oxygène de l'air. Dans ces divers essais faits soit avec le sulfate d'indigo, soit avec le pyrogallate de potasse, on a reconnu que l'essence cédait un volume d'oxygène précisément égal à la moitié du volume de l'essence active.

On s'est ensuite demandé si cet oxygène est simplement dissous comme il pourrait l'être dans l'eau, ou s'il s'y trouve dans un état intermédiaire entre la dissolution et la combinaison, comme dans les globules du sang, ou bien s'il y est contenu dans une combinaison réelle mais peu stable, telle par exemple que l'oxygène combiné au bioxyde d'azote dans l'acide hypoazotique. On a d'abord tâché de dégager l'oxygène de l'essence soit par la chaleur, soit en le déplaçant à l'aide d'un autre gaz. On a employé pour cette dernière opération de l'acide car-

Digitized by Google

bonique d'une manière réitérée, et on a agité le liquide avec de la potasse pour enlever cet acide.

Le volume de gaz dégagé par ces deux procédés n'était guère que la centième partie de l'oxygène actif, c'est-à-dire absorbable par l'indigo.

Ce dernier est d'ailleurs très-supérieur au volume de l'oxygène simplement soluble; car l'oxygène soluble n'atteint pas le cinquième du volume de l'essence, tandis que l'oxygène actif peut s'élever à la moitié.

En résumé, l'essence contient de l'oxygène actif dont l'action est indépendante de celle de l'oxygène de l'air; cet oxygène actif est distinct de l'oxygène dissous; il présente des propriétés différentes de celles que présente l'oxygène dans les globules du sang, car ce dernier est déplaçable par un autre gaz, et l'oxygène actif de l'essence ne l'est point. On est ainsi conduit à penser que l'oxygène actif de l'essence s'y trouve engagé dans une combinaison peu stable.

Par conséquent, l'action oxydante exercée avec le contact de l'air ne peut guère être envisagée comme un phénomène d'entraînement provoqué par l'oxydation de l'essence; car l'expérience prouve que l'essence oxydée jouit des propriétés oxydantes, indépendamment de l'oxygène de l'air, ce qui autorise à la regarder comme l'intermédiaire nécessaire de l'oxydation. Dans les phénomènes d'oxydation provoqués par l'essence de térébenthine intervient un composé organique oxydable doué de propriétés oxydantes vis-à-vis d'autres composés organiques, et apte à leur transmettre l'oxygène de l'air, que ceux-ci n'absorberaient point directement. Cette conjecture explique tous les phénomènes, et elle écarte l'opinion d'après laquelle l'oxygène, en agissant sur l'essence, acquerrait les propriétés de l'ozone.

Nitrobenzine préparée avec l'essence de térébenthine,

par M. H. SCHIFF (1).

L'action de l'acide azotique concentré sur l'essence de térébenthine fournit, comme on sait, une substance résineuse et un liquide de couleur orange. Évaporés à une douce chaleur, mélangés avec du sable quartzeux et soumis ensuite à la distillation sèche, ces produits donnent une eau fortement acide et une huile brune renfermant de la nitrobenzine.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 201. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Mai 1860.

Digitized by Google

Sur quelques combinaison azotées, par M. J. G. GENTELE (1).

Nous avons déja donné (2) quelques exemples des formules proposées par M. Gentele pour les dérivés de l'acide urique, qu'il regarde comme des combinaisons de cyanamide avec les acides oxalique et mésoxalique et avec les amides de ces acides.

Dans la suite de son travail il s'occupe d'autres corps azotés qui, pour lui, rentrent dans la même catégorie. Ce sont la caféine, l'acide amalique, la nitrothéine, la théobromine, l'acide aspartique, l'asparagine, la sarcosine, la créatine, la créatinine et l'alanine. Nous nous bornerons à citer les formules de la caféine:

$$CyAz(C^2H^3)^3 + (CO^2 + COy) + CO^2 + CAz(C^2H^3)^2$$

et celles de l'acide aspartique:

$$(COH + CAdC^2H^3 + CO^2 + CO) + CO^2 + CO,HO,$$

qui sont particulièrement caractéristiques.

Remarques sur une note relative aux produits de décomposition de l'azotate d'oxyde de tétréthylammonium par M. R. SCHNEIDER (3).

Nous avons rendu compte (4) des résultats auxquels est arrivé M. Josephy en étudiant les produits de décomposition de l'azotate d'oxyde de tétréthylammonium.

M. Schneider fait observer que les faits sur lesquels M. Josephy s'appuie pour annoncer la présence du cyanure d'éthyle dans ces produits, et jusqu'à l'analyse citée, sont plutôt contraires à son opinion. L'analyse s'accorde avec la formule C^4H^5Az mieux qu'avec la formule du cyanure d'éthyle, et par suite le corps produit pourrait être l'acétylamine de Natanson, que M. Cahours regarde comme l'éthylénamine

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ H\end{matrix}\right\}Az \text{ (5).}$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 243. 1860. Nos 3 et 4.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 108.

(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 381. 1860. No 2.

(4) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 175.

(5) L'acétylamine de M. Natanson a été découverte par M. Cloëz. C'est la diéthylène-diamine de M. Hofmann.

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$

A. W.

Digitized by Google

Sur la fermentation glucosique du sucre de canne,
par **M. BERTHELOT** (1).

Dans ce travail l'auteur étudie les points suivants, relatifs à l'histoire de la fermentation glucosique : il appelle ainsi le passage du sucre de canne à l'état de sucre interverti.

Influences comparées de la levûre de bière et de l'acide succinique sur le sucre de canne. — On a pris 200 grammes de sucre candi et on les a dissous dans une quantité d'eau telle que la liqueur occupe 1 litre. On l'a partagée en deux parties égales : à l'une on a ajouté 0gr,38 d'acide succinique, proportion supérieure à celle qui se serait produite à la fin d'une fermentation alcoolique exécutée sur la même quantité de sucre ; à l'autre on a ajouté 10 grammes de levûre bien exprimée.

Au bout de 16 heures la solution mélangée de levûre était en pleine fermentation; elle réduisait le tartrique cupropotassique, et elle était intervertie; au contraire la solution mélangée d'acide succinique ne réduisait pas sensiblement le tartrate cupro-potassique.

L'auteur conclut de cette expérience que ce n'est point l'acide succinique (comme M. Pasteur l'avait pensé) qui produit l'inversion du sucre de canne.

Inversion du sucre de canne par la levûre de bière dans une liqueur alcaline. — On a pris 200 grammes de sucre candi et 20 grammes de bicarbonate de soude, et on a dissous le tout dans l'eau froide de façon à obtenir 1 litre de liqueur, et on y a ajouté 20 grammes de levûre bien exprimée.

La fermentation alcoolique se développe, quoique un peu plus lentement que dans le cas précédent.

Il résulte de cette expérience que la levûre intervertit le sucre de canne en vertu d'une action propre et indépendamment de l'acidité des liqueurs.

Ferment glucosique. — On a délayé la levûre préalablement exprimée dans deux fois son poids d'eau, on a fait digérer pendant quelques heures, puis on a filtré. La liqueur obtenue, mise en contact avec son volume d'une solution sucrée au 1/5 renfermant 1/50 de bicarbonate, l'intervertit comme la levûre elle-même et sans rendre la liqueur acide. Son rôle se borne là : elle ne fait point éprouver au sucre la fermentation alcoolique et ne donne pas lieu au développement immédiat d'êtres organisés.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 980. Mai 1860.

Digitized by Google

Ce ferment particulier peut être étudié de plus près. Il suffit de mélanger avec son volume d'alcool l'extrait aqueux précédent : on voit des flocons blancs se précipiter au fond du vase; on décante et on lave avec de l'alcool, puis on dessèche ces flocons à la température ordinaire. On obtient une masse jaune, cornée, dont le poids représente environ le cinquième de celui des matières solubles contenues dans l'extrait. Cette masse est constituée par un principe azoté comparable à la diastase et à la pancréatine, coagulable par la chaleur et par l'acide nitrique. Une partie de ce ferment suffit pour intervertir de 50 à 100 parties de sucre de canne.

Ce ferment semble se reproduire aux dépens de la levûre. En effet, quels que soient les lavages qu'on a fait subir à la levûre, tant qu'elle n'a pas été altérée, il a suffi de la laisser digérer ensuite pendant quelque temps avec une petite quantité d'eau pour voir apparaître dans cette eau le ferment glucosique.

L'auteur pense que le végétal mycodermique qui constitue la levûre n'agit pas sur le sucre en vertu d'un acte physiologique, mais simplement par les ferments qu'il a la propriété de sécréter, au même titre que l'orge germée sécrète la diastase, que les amandes sécrètent l'émulsine.

Dans les cas énumérés ci-dessus, et qui sont relatifs à des ferments solubles, on voit que l'être vivant n'est pas le ferment, mais que c'est lui qui l'engendre. Aussi les ferments solubles une fois produits exercent-ils leur action indépendamment de tout acte vital ultérieur; cette action ne présente de corrélation nécessaire à l'égard d'aucun phénomène physiologique.

Si cette manière de voir s'applique aux ferments insolubles, toutes les fermentations pourront être définitivement assimilées aux actions de présence provoquées par le contact des acides et des agents chimiques proprement dits.

Note sur la fermentation alcoolique, par **M. L. PASTEUR** (1).

M. Pasteur fait les remarques suivantes au sujet du travail de M. Berthelot sur la *fermentation* glucosique :

« M. Berthelot appelle *ferment* des substances solubles dans l'eau capables d'intervertir le sucre. Or tout le monde sait qu'il y a une foule de substances jouissant de cette propriété, par exemple tous les acides.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 1083. Juin 1860.

Digitized by Google

Partant de ces suppositions, l'auteur aborde l'étude des combinaisons de la série $C^aH^bO^c$, et arrive aux résultats suivants:

1° Les corps dont la molécule est très-compliquée ont, relativement à leur poids atomique, une densité moindre que les corps plus simples.

2° Plus le nombre d'atomes d'hydrogène augmente, plus la densité est faible.

3° Les corps isomères et polymères possèdent à peu près la même densité.

Les mêmes conclusions peuvent être déduites de la comparaison des corps chlorés, bromés, etc.

Elles paraissent justifier la supposition que les volumes relatifs sont proportionnels au nombre des atomes, et inversement proportionnels aux poids atomiques des corps, de sorte qu'on a la formule:

$$V = \frac{n}{m} c$$

dans laquelle V représente le volume relatif du corps, n le nombre de ses atomes, m son poids atomique et c une constante, qui, en prenant la densité de l'eau à 0° pour unité, est égale à 4,5.

On trouve en effet que la formule précédente s'applique à tous les corps liquides, pourvu qu'on tienne compte de la température et des erreurs d'observation.

Il faut remarquer que n n'est pas ici le nombre des atomes, tel que l'entendent les chimistes, mais ce même nombre multiplié, pour chaque corps simple, par un coefficient constant particulier, fourni par l'expérience, ou plutôt déterminé de proche en proche à l'aide des coefficients choisis d'abord pour quelques corps simples, de manière à satisfaire à la formule. Ainsi pour $C = 12$, ce coefficient est 2; il est de 1 pour $H = 1$; de 2 pour $O = 16$; de 4,5 pour $Cl = 35,5$; de 4 pour $S = 32$, etc. Ceci porte l'auteur à admettre que les corps simples sont eux-mêmes composés d'un nombre plus ou moins grand d'atomes élémentaires physiques différents des atomes chimiques.

L'hypothèse faite primitivement sur la température, quoiqu'elle ait conduit aux résultats cherchés, n'est pas entièrement rigoureuse. On peut calculer, à l'aide d'un coefficient moyen de dilatation que l'auteur prend égal à 0,001, en se restreignant à des variations de température peu étendues, à quelle température il faudrait prendre chaque liquide pour que l'équation $V = \frac{n}{m} c$ fût exactement satisfaite, et l'on trouve des écarts assez considérables entre cette température et le point de

Digitized by Google

fusion. Toutefois la température normale est beaucoup plus rapprochée de ce point que du point d'ébullition.

L'auteur montre ensuite qu'on peut trouver une expression simple de la température normale en fonction de V et d'une constante particulière pour chaque série homologue.

En examinant les valeurs ainsi trouvées pour les températures normales et celles données pour les points d'ébullition, par l'hypothèse que dans une série homologue ces dernières sont des fonctions linéaires du poids atomique, on reconnaît que pour pour un groupe de combinaisons qui se comportent chimiquement d'une manière analogue, la distance entre le point d'ébullition et la température normale est à peu près la même pour un même poids atomique; de sorte que les groupes chimiques sont ainsi séparés par des considérations qui pourront se réduire en expressions mathématiques sans qu'on fasse intervenir le groupement hypothétique des atomes. Cette même observation laisse entrevoir la liaison qui existe entre la tension de la vapeur et la dilatation du liquide, et permet aussi de calculer la densité à l'état liquide, pour beaucoup de corps de la forme $C^aH^bO^c$.

L'auteur cite de nombreux exemples des résultats auxquels il arrive par le calcul, et les compare à ceux que donne l'expérience.

Dans la seconde partie de son travail, il revient sur la détermination de ce qu'il appelle le nombre des atomes physiques des corps simples. Il compare ces nombres entre eux, et, calculant les poids moyens des atomes physiques, c'est-à-dire le quotient du poids atomique par le nombre des atomes physiques, il arrive à admettre comme probable que les poids moyens des atomes physiques des radicaux qui remplissent les mêmes fonctions chimiques sont égaux ou sont entre eux en rapports simples.

Comparant les résultats auxquels est arrivé M. H. Kopp avec les siens, il montre que les différences proviennent du choix que ce dernier a fait du point d'ébullition comme température normale. C'est ce qui a conduit M. H. Kopp à admettre pour un même corps simple des volumes spécifiques différents suivant qu'il est hors du radical ou compris dans le radical; et pourtant, même à l'aide de cette hypothèse subsidiaire, il n'est pas parvenu à trouver une valeur constante pour le produit $V\frac{m}{n}$, qui dans ses recherches varie de 4,7 à 6,2.

L'auteur termine en formulant les conclusions générales suivantes :

Des volumes égaux de corps gazeux renferment le même nombre de molécules.

Digitized by Google

Des volumes égaux de corps liquides renferment le même nombre d'atomes physiques.

Tout corps occupe à l'état gazeux un volume égal à son volume à l'état liquide, multiplié par le rapport $\frac{4970}{n}$, où n représente, comme précédemment, le nombre des atomes physiques renfermés dans la molécule.

Sur la double décomposition, par **M. H. SCHIFF** (1).

Lorsqu'on expose à une température élevée un mélange de chlorure de sodium avec les sels ammoniacaux de certains acides énergiques, en particulier avec le sulfate d'ammoniaque, on sait qu'il se volatilise du chlorhydrate d'ammoniaque, avec formation du sel de soude de l'acide renfermé dans le sel ammoniacal. Une réaction inverse a lieu à la température ordinaire; en effet, si l'on mélange intimement du sulfate de soude avec du chlorhydrate d'ammoniaque, on voit au bout de très-peu de temps la masse, sèche d'abord, devenir humide et même se transformer en une pâte assez liquide, ce qui, d'après l'auteur, s'explique par la transformation du sulfate de soude hydraté en sulfate d'ammoniaque anhydre, avec mise en liberté de l'eau de cristallisation.

On pouvait espérer qu'il serait possible de se rendre compte, par les changements de volume, de ce qui se passe dans un mélange de solutions. Mais les phénomènes sont trop compliqués pour qu'il en soit ainsi : on a bien observé une augmentation de volume lorsqu'on a mélangé des solutions de sulfate de soude et de sel ammoniac, résultat qu'on pouvait attribuer à une séparation d'eau de cristallisation; mais, dans l'expérience inverse, il ne s'est pas produit de changement, et dans certains cas même on a observé une augmentation de volume lorsqu'on a mélangé du chlorure de sodium et du sulfate d'ammoniaque, tandis qu'on devait s'attendre à une diminution de volume. Ce qui paraît résulter de ces observations, c'est que la double décomposition est plus ou moins complète suivant la concentration des liqueurs.

En abandonnant à une évaporation lente des mélanges de sel ammoniac et de sulfate de soude d'un côté, de chlorure de sodium et de sulfate d'ammoniaque de l'autre, on a obtenu dans les deux cas une première cristallisation du sel double $SNaAmO^4 + 2H^2O$.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 68. [Nouv. sér., T. XXXVIII.]

Digitized by Google

Ce sel se produit aussi lorsqu'on évapore les solutions jusqu'à pellicule.

Lorsqu'on mélange intimement du chlorure de sodium en poudre fine et du sulfate d'ammoniaque en présence d'une petite quantité d'eau, il se produit une forte élévation de température, et la masse se dessèche rapidement. Par une réaction inverse de celle qui a été mentionnée plus haut, il se forme évidemment du sel ammoniac et du sulfate de soude qui absorbe de l'eau de cristallisation. Ici il y a donc dégagement de chaleur, quoique chacun des deux sels, pris isolément, se dissolve avec abaissement de température. Leur mélange attire l'humidité de l'air, quoique aucun des deux ne soit très-hygrométrique.

Le carbonate et le phosphate de soude agissent sur le chlorhydrate d'ammoniaque comme le sulfate de soude.

Observations cristallogéniques, par **M. CH. DE MAUER** (1).

Lorsqu'un cristal brisé est placé dans une dissolution d'un sel isomorphe, il reprend rapidement sa forme primitive; mais lorsqu'on taille ce cristal de manière à lui donner des faces appartenant aux combinaisons du même système cristallin, l'activité du milieu dans lequel on l'introduit ensuite se borne à développer ces nouvelles faces. On peut donc produire mécaniquement et à volonté des combinaisons quelconques. Le cristal à faces artificielles placé dans une dissolution d'un sel isomorphe se comporte comme un cristal naturel. C'est seulement après un temps très-long que les nouvelles faces disparaissent, et encore ne disparaissent-elles pas toujours.

Ces observations n'ont été faites jusqu'à présent que sur des cristaux d'alun.

CHIMIE MINÉRALE

Action de l'air sur les arsénites alcalins, par **M. J. M. DONNELL** (2).

Une solution alcaline d'acide arsénieux, conservée pendant quinze mois dans un flacon rempli seulement au quart et fréquemment ou-

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XXXIX, p. 611. Février 1860.

(2) *Chemical Gazette*. N° 409, p. 414. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 501. 1860. N°s 7 et 8.

Digitized by Google

vert, a perdu de son titre de telle sorte, que 310 grammes de solution fraîche équivalaient à 315 ou 320 grammes de la solution ancienne. Cette variation n'a pas une grande importance pour les usages industriels.

Sur l'iodure d'antimoine et son isomorphisme avec l'iodure de bismuth, par M. R. SCHNEIDER (1).

L'iodure d'antimoine peut être obtenu en cristaux par la méthode employée déjà par l'auteur pour la préparation de l'iodure de bismuth.

Elle consiste à chauffer ensemble un mélange intime de 1 équivalent de sulfure d'antimoine et de 3 équivalents d'iode. Il se produit un sublimé orange en lamelles et en aiguilles, renfermant du soufre et ne paraissant pas homogène, quoique MM. Henry et Garot (2) lui aient attribué la formule SbI^3S^3.

En même temps se condensent dans les parties plus chaudes de la cornue de grandes lamelles rouges d'iodure d'antimoine SbI^3.

Comme l'a indiqué M. Nicklès (3), ce sont des tables hexagonales minces, identiques dans leur forme avec celles de l'iodure de bismuth.

L'iodure d'antimoine se dissout entièrement dans le sulfure de carbone, quoique avec lenteur. Il se dépose de sa solution en petits cristaux hexagonaux nettement terminés.

Les alcalis et les carbonates alcalins en solution enlèvent l'iode à l'iodure d'antimoine et laissent de l'oxyde d'antimoine pur.

Il forme de beaux sels doubles avec les iodures des métaux alcalins. (Voir la note suivante.)

Sur quelques sels doubles de l'iodure d'antimoine, par M. J. SCHAEFFER (4).

Les sels décrits par l'auteur ont été obtenus en introduisant l'iodure d'antimoine en poudre dans les solutions saturées et chaudes des iodures, et en évaporant lentement à la température ordinaire. On a employé en général 3 équivalents d'iodure alcalin pour 1 équivalent d'iodure d'antimoine. Contrairement à l'assertion de M. Nicklès, il ne s'est jamais produit une décomposition de l'iodure d'antimoine.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 609. 1860. N° 4.
(2) *Journal de Pharmacie*, T. X, p. 511.
(3) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 837.
(4) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 611. 1860. N° 4.

Digitized by Google

Iodure antimonio-potassique. — Lamelles quadrangulaires à angles fréquemment tronqués, d'un brun noir, rouges par transparence. En le chauffant longtemps à 100°, le sel perd toute son eau, et offre alors une belle couleur de vermillon.

Sa composition répond à la formule :

$$3KI,2SbI^3 + 6HO.$$

Iodure antimonio-sodique. — Prismes rectangulaires avec pointement à quatre faces sur les arêtes, de couleur jaune-orange. Anhydre, le sel est orange.

Sa formule est : $3NaI,2SbI^3 + 24HO.$

Iodure antimonio-ammonique. — Une solution saturée à chaud de 1 équivalent d'iodure d'antimoine et de 3 équivalents d'iodhydrate d'ammoniaque, laisse déposer successivement trois sels différents :

Le premier, $3AzH^4I,4SbI^3 + 18HO$, forme des prismes rectangulaires rouge écarlate. Après dessiccation, ce sel devient rouge cramoisi.

Le second, $3AzH^4I,2SbI^3 + 6HO$, ressemble beaucoup au sel de potasse décrit plus haut.

Le troisième, $4AzH^4I,SbI^3 + 6HO$, se présente en grands prismes rectangulaires, avec pointement sur les arêtes, presque noirs, rouge de rubis par transparence dans les parties minces, et de couleur carmin après dessiccation.

Iodure antimonio-barytique. — Prismes rhomboïdaux translucides de 105°32′, de couleur orange foncé avec un éclat vitreux.

Sa composition est exprimée par la formule :

$$2BaI,SbI^3 + 18HO.$$

L'eau décompose tous ces sels avec dépôt d'iodure d'antimoine basique. Les acides chlorhydrique, acétique et tartrique les dissolvent. Le sulfure de carbone leur enlève l'iodure d'antimoine. La chaleur décompose ceux à base d'iodure fixe en donnant un sublimé d'iodure d'antimoine; les sels ammoniacaux se subliment avec décomposition partielle.

De la présence du vanadium dans les argiles de Forges-les-Eaux et de Dreux, par **M. A. TERREIL** (1).

L'argile de Dreux employée à la manufacture impériale de Sèvres pour la confection des cazettes n'a fourni à l'analyse que des traces à peine sensibles de vanadium.

(1) *Comptes rendus,* T. LI, p. 94. Juillet 1860.

Digitized by Google

Quant à l'argile de Forges-les-Eaux, elle paraît être plus riche en vanadium que celles de Dreux et de Gentilly; elle contient aussi du titane.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Sur la composition chimique de quelques minéraux rares du Vésuve, par **M. C. RAMMELSBERG** (1).

Péridot en petits grains verts recueillis dans le sable volcanique au bord de la mer. Ce péridot renferme :

Silice	40,35
Magnésie	46,70
Protoxyde de fer	12,34
	99,39

Soit : $2FeO,SiO^2 + 7[2(MgO),SiO^2]$.

Il se rapproche beaucoup du péridot renfermé dans le fer de Pallas.

Péridot blanc cristallisé (forstérite de Levy). Densité, 3,243. La poudre fait gelée avec l'acide chlorhydrique, quoique difficilement.

		Oxygène.
Silice	42,41	22,62
Magnésie	53,30	21,84
Protoxyde de fer	2,33	
	98,04	

C'est du péridot magnésien presque pur; sa composition est la même que celle de la *boltonite* analysée par M. Smith (2).

Monticellite. Fragments de cristaux de couleur gris jaunâtre. Densité, 3,119. Fusible sur les bords minces. La poudre paraît se dissoudre dans l'acide chlorhydrique; mais lorsqu'on chauffe, la solution se prend en gelée.

		Oxygène.
Silice	37,89	19.67
Chaux	34,92	
Magnésie	22,04	20,04
Protoxyde de fer	5,61	
	100,46	

Soit : $2CaO,SiO^2 + 2(^7/_8MgO,^1/_8FeO),SiO^2$.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 567. 1850. N° 4.
(2) *Silliman's American Journal of Science.* [2e série, T. XVIII, p. 372.]

Digitized by Google

La *batrachite* de Fassa possède une composition analogue.

La *sarcolithe* du Vésuve avait été regardée par Haüy comme de l'analcime. Depuis, Brooke et plusieurs autres cristallographes ont montré que sa forme appartient au type du prisme droit à base carrée, avec une hémiédrie analogue à celle de la schéelite.

Celui qui a été analysé présentait une densité de 2,932. Il était transparent et de couleur rougeâtre. Il faisait gelée avec les acides.

Moyenne de trois analyses :

		Oxygène.
Silice	40,51	21,03
Alumine	22,15	10,34
Chaux	32,36	
Soude	3,30	10,28
Potasse	1,20	
	99,52	

Soit : $2(CaO,3NaO,KO),SiO^2 + 2Al^2O^3,3SiO^2$,

ce qui rentre dans la formule générale des grenats.

La sarcolithe paraît aussi renfermer une trace de fluor. Sa composition diffère de celle de la *humboldtilithe* (mellilithe), qui renferme de la magnésie.

Cependant ce dernier minéral a de grands rapports de forme avec la sarcolithe, et dans tous les deux l'oxygène des bases égale celui de la silice.

Sodalithe : (A) incolore. Fragments de cristaux provenant d'une roche de pyroxène et de mica. Densité, 2,136.

(B) Sodalithe verte en dodécaèdres avec les faces du cube, trouvée dans un calcaire avec l'idocrase et la néphéline.

	A.	B.
Silice	38,12	38,76
Alumine	31,68	34,62
Soude	24,37	23,43
Chlore	6,69	2,55
	100,86	99,36

L'auteur conclut de ces analyses que la sodalithe est formée du silicate $(NaO + Al^2O^3)2SiO^2$, uni à une quantité variable de chlorure de sodium qui serait isomorphe avec ce silicate.

Haüyne en cristaux et en grains bleus transparents. Densité, 2,464.

Digitized by Google

Moyenne de deux analyses :

		Oxygène.
Acide sulfurique	11,25	6,75
Silice	34,06	17,68
Alumine	27,64	12,91
Chaux	10,60	6,75
Soude	11,79	
Potasse	4,95	
	100,29	

D'après ces nombres, on peut regarder l'haüyne du Vésuve comme composée d'un sulfate et d'un silicate présentant la même formule que celui qui est contenu dans la sodalithe :

$$RO,SO^3 + 2(RO,SiO^2 + Al^2O^3,SiO^2).$$

La même remarque s'applique à l'haüyne d'Albano et à celle du lac de Laach.

La *noséane* renferme le même silicate uni à un chlorure et à un sulfate de bases à 1 atome d'oxygène.

La *davyne* fait effervescence avec les acides et se dissout facilement, mais fait ensuite gelée lorqu'on chauffe la solution.

Elle renferme (1) et (2).

	1.	1 *bis*.	2.	Néphéline d'après Scheerer.
Acide carbonique	5,63	—	6,01	—
Silice	38,76	45,41	36,81	44,64
Alumine	28,10	32,92	28,66	34,06
Chaux	9,32	1,97	10,33	2,01
Soude	15,72	18,41	15,85	15,91
Potasse	1,10	1,21	1,21	4,52
Eau	1,96	—	—	—
	100,59			101,14

En déduisant la quantité de carbonate de chaux répondant à l'acide carbonique dosé, on trouve les nombres indiqués dans la colonne 1 *bis*, qui s'accordent avec la composition de la néphéline. Ceci conduit l'auteur à regarder la davyne comme un mélange de carbonate de chaux et de néphéline analogue à la cancrinite de M. G. Rose.

Analyse de l'hoernesite, par M. CH. DE HAUER.

[Extrait d'une note sur ce minéral par M. HAIDINGER] (1).

M. Haidinger a donné le nom de hörnesite à un minéral que M. Kenngott a reconnu être une nouvelle espèce.

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XL, p. 18. Mars 1860.

Digitized by Google

Pour la description de ce minéral et les détails cristallographiques nous devons renvoyer à la note de M. Haidinger. M. de Hauer a fait l'analyse de l'hörnesite et a trouvé qu'elle constitue un arséniate trimagnésique hydraté répondant à la formule $3MgO,AsO^5 + 8aq$. On n'a pas encore rencontré dans la nature un minéral, ou même préparé artificiellement un composé présentant cette composition. Voici les résultats de l'analyse :

	Trouvé.	Calculé d'après la formule $3MgO,AsO^5 + 8aq$.
Magnésie	24,54	24,29
Acide arsénique	46,33	46,55
Eau	29,07	29,15
	99,94	99,99

Ce minéral ne se dissout pas dans l'eau, mais il est complétement soluble dans les acides. M. Haidinger a trouvé sa dureté de 0,5 à 1, son poids spécifique = 2,474 à 13° Réaumur.

Sur la brewsterite, par **M. J. W. MALLET** (1).

Cristaux implantés sur du gneiss. Densité, 2,453.

Silice	54,49
Alumine	15,42
Baryte	6,76
Strontiane	8,79
Chaux	0,92
Eau	13,39
	99,77

Cette analyse s'accorde avec la formule

$$RO,SiO^3 + Al^2O^3,3SiO^3 + 5HO.$$

Le rapport de CaO : BaO : SrO est à peu près de 1 : 2 : 4.

Sur la whitneyite, nouvelle espèce minérale, par **M. F. A. GENTH** (2).

Substance cristalline, grenue, de couleur blanc rougeâtre, susceptible d'un beau poli, mais altérable à l'air en devenant brunâtre, et puis noire à la surface; légèrement ductile. Dureté, 3,5; densité, 8,408. Fond sur le charbon en développant une odeur arsénicale. Soluble dans l'acide azotique.

(1) *Silliman's American Journal of Science*, T. XXVIII, p. 48. N° 82. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 503. 1860. N°s 7 et 8.

(2) *Silliman's American Journal of Science*, T. XXVII, n° 81, p. 400. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 505. 1860. N°s 7 et 8.

Digitized by Google

Sa composition est exprimée par la formule $Cu^{18}As$, ainsi que le prouvent les analyses suivantes :

Cuivre	88,07	88,19
Arsenic	11,81	11,41
Argent et parties insolubles	0,33	0,47
	100,21	100,07

Ce minéral a été trouvé, formant une masse considérable, dans la mine de Pewa, comté de Houghton (Michigan).

Sur la boltonite, par **M. G. J. BRUSH** (1).

L'auteur a fait une nouvelle analyse de la boltonite. Comme l'avait avancé M. Smith, mais contrairement à l'opinion de M. de Hauer, cette substance est identique avec le chrysotile.

La substance analysée forme de gros cristaux gris de cendre foncé, rayant le feldspath, infusibles au chalumeau, dureté 6; densité 3,21.

Silice	42,82
Magnésie	54,44
Protoxyde de fer	1,47
Chaux	0,85
Alumine	traces
Perte au feu	0,76
	100,34

Ce qui correspond à la formule $3RO,SiO^3$ du chrysotile.

Analyse de la bornite de Dahlonéga, par **M. C. T. JACKSON** (2).

Masses cristallines lamelleuses, de la couleur et de l'éclat de l'acier poli, trouvées dans la mine d'or de Field, près de Dahlonéga, en Géorgie, dans une veine de quartz que traverse un schiste amphibolique, et accompagnées d'or et de pyrite aurifère. Dureté, 2,25; densité, 7,868. Flexible, ductile et tachant le papier. Fond sur le charbon, en donnant l'odeur du sélénium, et en laissant un résidu blanc et un globule de bismuth aurifère.

Nous ne donnons pas les nombres trouvés à l'analyse, les procédés employés par l'auteur pour le dosage du sélénium n'inspirant aucune confiance.

(1) *Silliman's American Journal of Science*, T. XXVII, n° 81, p. 395. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 506. 1860. N°s 7 et 8.

(2) *Silliman's American Journal of Science*, T. XXVII, n° 81, p. 366. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 507. 1860. N°s 7 et 8.

Digitized by Google

Sur l'alisonite, nouvelle espèce minérale, par M. F. FIELD (1).

Minéral compacte, d'un bleu d'indigo foncé, à cassure subconchoïdale, trouvé dans « la Mina-Grande, » près de Coquimbo, avec du plomb et du cuivre carbonatés. Dureté, 2, 5 à 3; densité, 6,10.

Il renferme :

Cuivre	53,63
Plomb	28,25
Soufre	17,10
	98,88

L'auteur fait observer que la substance qu'il a désignée sous le nom de *guaycanite* (2) n'est autre chose que de l'enargite.

Exemple de la production du feldspath orthose par voie humide, par M. F. D. WHITNEY (3).

Dans les mines de cuivre du lac Supérieur, et principalement entre Keweenaw Point et l'Ontonagon, on trouve des géodes dans lesquelles le feldspath orthose est mélangé avec des zéolithes, et principalement avec de l'analcime, de telle manière qu'on est forcé d'admettre la même origine pour les deux substances.

Ce feldspath a donné à l'analyse :

Silice	65,45
Alumine	18,26
Peroxyde de fer	0,57
Potasse	15,21
Soude	0,65
	100,14

(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 33.

(2) *Silliman's American Journal of Science*, T. XXVII, n° 81, p. 387. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 508. 1860. Nos 7 et 8.

(3) *Sillinan's American Journal of Science*, T. XXVIII, n° 82, p. 16. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 504. 1860. Nos 7 et 8.

Digitized by Google

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur les moyens chimiques et électrolytiques propres à découvrir la présence du mercure, particulièrement dans les substances animales, par **M. F. C. SCHNEIDER** (1).

Beaucoup de médecins et de chimistes se sont occupés de la question de savoir par quelle voie le mercure, après son emploi comme médicament, sort de l'organisme, et si c'est par les urines qu'il est éliminé. M. Schneider, en abordant de nouveau ce problème, a commencé par rechercher les réactifs les plus sensibles pour découvrir la présence du mercure, celui-ci étant donné sous forme de bioxyde ou de bichlorure.

L'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'ammoniaque et le protochlorure d'étain, ont surtout fixé son attention, et parmi ces réactifs on doit donner la préférence à l'hydrogène sulfuré. En saturant la liqueur d'hydrogène sulfuré, on obtient encore des précipités au bout de quelque temps avec

0,002	grammes	HgCl	dans	100cc	d'eau.
0,005	»	»	»	500	»
0,010	»	»	»	1500	»
1,016	»	»	»	2000	»
0,020	»	»	»	4000	»

Cette réaction cependant perd beaucoup de sa sensibilité lorsqu'on veut découvrir le mercure dans l'urine; on ne peut guère alors constater la présence du mercure lorsqu'il s'y trouve en quantité moindre que 0,100 gramme.

On a proposé aussi, pour découvrir le mercure dans les substances animales, de détruire d'abord celles-ci par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, d'évaporer à siccité et d'épuiser par l'éther le résidu, qui doit contenir tout le mercure à l'état de bichlorure. L'auteur s'est convaincu qu'en opérant de la sorte on obtient des résultats négatifs, même lorsqu'on a affaire à des quantités notables de mercure, par la raison que le bichlorure de mercure se trouve toujours combiné dans l'urine avec des chlorures alcalins, combinaisons insolubles dans l'éther. Même si l'on remédie à cet inconvénient ou si l'on remplace l'éther par l'alcool, ce procédé ne présente aucun avantage

Voici la méthode que M. Schneider conseille d'adopter comme étant

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XL, p. 239. Mars 1860.

Digitized by Google

la plus sûre et la plus sensible pour découvrir des quantités minimes de mercure. On fait traverser la liqueur à essayer par un courant galvanique produit par une batterie de six éléments de Smee. L'électrode positive est formée par une lame de platine de 4 centimètres de longueur et de 1 centimètre de largeur ; comme électrode négative on emploie un fil d'or de 1 millimètre d'épaisseur, et qui se termine par un renflement ayant 2 millimètres de diamètre.

Pour s'assurer après l'opération que le fil d'or a été amalgamé, on l'introduit dans un tube de verre effilé d'un côté, et on scelle celui-ci à la lampe du côté opposé. On chauffe alors jusqu'au rouge la partie large du tube où le métal se trouve, et si l'on voit quelques traces de mercure sublimé, on les fait passer dans la partie capillaire. Cela fait, on étire le tube à lampe, de manière à conserver au bout du tube capillaire une partie du tube large. On y introduit ensuite une petite quantité d'iode, et l'on peut remarquer alors que là où le mercure se trouve les vapeurs d'iode disparaissent, et qu'il se forme des anneaux jaunes (Hg^4I^3) ou rouges (HgI) qu'on peut sublimer, et qui ne constituent qu'une agrégation de petits cristaux.

Cette méthode permet de découvrir 0,001 gramme de HgCl dans 500^{cc} d'eau ; cependant dans ce cas l'amalgamation de l'électrode négative n'est pas visible à l'œil nu ; ce n'est que par la transformation en HgI que la présence du mercure devient évidente. L'amalgamation de l'or ne devient bien visible que lorsqu'on opère sur 0,005 gramme de HgCl en dissolution dans 1500^{cc} d'eau acidulée. Le sublimé corrosif est un mauvais conducteur du courant ; l'iodure mercurique ne le conduit pas du tout. Il faut par conséquent toujours aciduler la liqueur lorsque les quantités de sublimé en dissolution sont très-petites.

La méthode proposée par l'auteur, quoiqu'elle soit la plus rigoureuse pour découvrir qualitativement le mercure, ne peut cependant être appliquée au dosage de ce métal. Lorsque des liqueurs qu'on soumet à l'électrolyse contiennent des substances animales, l'auteur conseille d'ajouter un peu de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique avant de les concentrer, et de ne pas pousser la concentration jusqu'au moment où les sels cristallisent. Loin d'offrir des avantages, une trop grande concentration présenterait de graves inconvénients. Si la liqueur à examiner contient des combinaisons d'iode, il faut l'en débarrasser en la traitant au bain-marie avec de l'acide sulfurique saturé d'acide nitreux.

En appliquant les méthodes indiquées à l'examen de différentes urines, M. Schneider a trouvé que :

Digitized by Google

1. L'urine d'individus syphilitiques n'ayant jamais subi un traitement mercuriel ne renferme pas de mercure.

2. L'urine des personnes qui ont subi quelques mois auparavant un traitement mercuriel ne contient plus de mercure.

3. Pendant l'administration interne des préparations mercurielles on trouve toujours du mercure dans l'urine des malades.

4. Quelques jours après le traitement, l'urine contient encore du mercure. L'iodure de potassium, administré immédiatement après le traitement, ne paraît pas favoriser l'élimination du mercure.

Dans deux cas d'intoxication mercurielle, l'auteur a rencontré beaucoup de mercure dans l'urine; dans l'un de ces cas, le malade étant mort, M. Schneider a trouvé du mercure dans le cerveau et surtout dans le foie.

Sur un nouveau procédé propre à doser les substances organiques contenues dans les eaux de puits ou de rivière,
par **M. A. SCHROETTER** (1).

D'après M. Schrötter, on peut très-facilement doser les substances organiques contenues dans les eaux, en déterminant le volume d'une solution titrée de permanganate de potasse qui est nécessaire pour les oxyder. Dans cette expérience il faut seulement tenir compte de certaines substances inorganiques qui pourraient également réduire le permanganate. On arrive par ce procédé à exprimer en degrés les proportions relatives des substances organiques contenues dans les eaux, comme on peut exprimer en degrés leur dureté relative.

CHIMIE ORGANIQUE

Action de l'iode sur une solution concentrée de cyanure de potassium, production instantanée de cristaux d'iodocyanure de potassium, par **M. LANGLOIS** (2).

Quand on introduit de l'iode dans une dissolution formée d'une partie de cyanure de potassium et de deux parties d'eau distillée, il dis-

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien.* Février 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. LI, p. 29. Juillet 1860.

Digitized by Google

paraît presque instantanément et se trouve remplacé par des aiguilles prismatiques incolores.

$$KCy + 2I = KI,CyI.$$

Ces cristaux se décomposent très-aisément, et on ne peut guère essayer de les purifier; l'eau leur enlève peu à peu l'iodure de potassium; l'éther au contraire en sépare l'iodure de cyanogène. Le contact de l'air atmosphérique suffit pour en chasser l'iodure de cyanogène.

Ils fondent à 90° et donnent déjà à cette température de l'iodure de cyanogène, qui se dégage beaucoup plus abondamment entre 120 et 130°.

Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther à 60° Baumé. Ce dernier liquide en change la nature, mais il fournit par évaporation spontanée de nouveaux cristaux dont la composition reste constante; ceux-ci se comportent comme les premiers; leurs propriétés rappellent celles des iodures de cyanogène et de potassium. Leur analyse donne des nombres qui se rapprochent de ceux qu'exige la formule :

$$KI,4CyI,8HO.$$

Note préalable relative à l'action du stibéthyle sur le sulfocyanure d'allyle, par **M. P. SCHELLBACH** (1).

Lorsqu'on chauffe au bain-marie, dans un tube scellé, pendant 4 à 6 heures, un mélange d'équivalents égaux de stibéthyle et de sulfocyanure d'allyle, on voit le liquide se colorer peu à peu et devenir opaque. Par le refroidissement, il s'y dépose des cristaux. En évaporant au bain-marie, on obtient une masse visqueuse, sans trace de cristallisation.

Lorsqu'on ne dépasse pas 40 à 50°, et qu'on ne chauffe le tube que pendant une heure, ce dernier se remplit, par le refroidissement, de cristaux jaunâtres aciculaires d'un éclat soyeux. En les faisant cristalliser dans l'alcool, on peut les avoir incolores. L'éther les précipite de la solution alcoolique sous forme de petites aiguilles blanches feutrées.

L'auteur suppose que la composition de ce corps est représentée par la formule :

$$C^{20}H^{20}AzSbS^2 \quad \text{ou} \quad AzSb\left\{\begin{array}{l}(C^2S^2)'' \\ (C^4H^5)^2 \\ C^4H^5,C^6H^5\end{array}\right.$$

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 607. 1860. N° 4.

Digitized by Google

Ce serait donc une urée dans laquelle 1 équivalent d'azote serait remplacé par 1 équivalent d'antimoine, le radical carbonyle par le radical sulfocarbonyle, et 4 atomes d'hydrogène par 3 radicaux éthyle et 1 radical allyle.

On peut encore envisager le nouveau corps comme de la thiosinnamine dans laquelle l'ammoniaque est remplacée par du stibéthyle.

Sur un nouveau corps isomérique de l'aldéhyde,
par M. A. BAUER (1).

M. Wurtz, en étudiant l'action du chlorure de zinc sur le glycol éthylénique, avait remarqué qu'il se produisait entre autres substances une matière âcre isomérique avec l'aldéhyde. L'auteur a repris ces recherches. La liqueur aqueuse produite dans la réaction dont il s'agit ne contient que peu d'aldéhyde; mais lorsqu'on la traite par quelques fragments de chlorure de calcium, une couche éthérée se sépare à la surface; cette huile distille presque tout entière de 105 à 110°. Sa densité de vapeur est égale à 2,877 et répond à la formule $C^4H^8O^2$, double de celle de l'oxyde d'éthylène et de l'aldéhyde.

Ce liquide ne se rattache pas au glycol comme l'éther se rattache à l'alcool, car on ne peut régénérer le glycol acétique en chauffant pendant un mois ce corps avec de l'acide acétique.

Il dérive de l'aldéhyde, qui se forme d'abord par l'action du chlorure de zinc sur le glycol. En effet, lorsqu'on chauffe de l'aldéhyde avec du chlorure de zinc, la même matière âcre prend naissance.

L'auteur nomme cette substance *âcraldéhyde*. Elle bout à 110°, elle est miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther; son odeur est très-pénétrante; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

Le corps oléagineux qui se produit en même temps que l'âcraldéhyde est d'autant plus riche en carbone qu'il bout à une température plus élevée, et il finit par approcher par sa composition de celle d'un hydrogène carboné $n(C^2H^2)$.

Sur la formule rationnelle de l'acide fulminique,
par M. L. SCHISCHKOFF (2).

L'étude comparative des propriétés des fulminates et de celles des isocyanurates montre que l'acide fulminique, dans son dédoublement en

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 55. Juillet 1860. Et *Bulletin de la Société chimique*, p. 175. Mai 1860.

(2) *Comptes rendus*, T. LI, p. 99. Juillet 1860.

Digitized by Google

acides isocyanurique et cyanique, subit un changement moléculaire très-prononcé.

On s'explique facilement les propriétés de ces acides en leur donnant les formules suivantes :

$$C^2(AzO^2)^2H^4(CAz)^2 \text{ (1), acide fulminique.}$$

$$C^2(AzO^2)H^2O\left.\begin{matrix}\\ CAz\\ H\end{matrix}\right\}Az, \text{ acide isocyanurique.}$$

La première formule représente un dérivé de l'alcool éthylique par substitution du cyanogène à l'oxygène et de 2 équivalents du groupe AzO^2 à 2 équivalents d'hydrogène. Quant à l'acide isocyanurique, il devient la cyanamide nitroacétique.

En admettant la nouvelle formule pour l'acide fulminique, on s'explique aisément, non-seulement la manière dont s'engendre ce corps par l'action de l'acide nitrique sur l'alcool, mais encore toutes les propriétés générales des fulminates.

On sait en effet que dans l'action de l'acide nitrique sur l'alcool il se forme toujours de l'acide cyanhydrique; j'admets qu'il y a en même temps production d'éthylène binitré et que ce composé se combine à l'acide cyanhydrique pour constituer l'acide fulminique.

$$\underset{\text{Ethylène binitré.}}{C^2(AzO^2)^2H^2} + \underset{\text{ac. cyanhydr.}}{2CAzH} = \underset{\text{ac. fulminique.}}{C^2(AzO^2)^2H^4(CAz)^2}.$$

La nouvelle formule rend parfaitement compte des différentes réactions propres à l'acide fulminique.

1° Les fulminates possèdent les propriétés des cyanures : ils sont vénéneux; traités par l'acide chlorhydrique, ils dégagent de l'acide cyanhydrique.

2° Chaque fois qu'on remplace l'argent, le mercure, etc., des fulminates par des métaux alcalins, on voit se former du cyanate de la base employée.

La formation de ces cyanates est due dans ce cas à la réduction du groupe binitré sous l'influence de l'affinité qu'ont les cyanures alcalins pour l'oxygène. C'est ainsi, par exemple, qu'en traitant le fulminate de mercure par l'iodure de potassium, la potasse caustique, le sulfite de potasse, etc., j'ai réussi à obtenir des quantités notables de cyanate de potasse, qu'on transforme facilement en urée d'après la méthode ordinaire.

(1) C = 12, H = 1, O = 16, Az = 14.

Digitized by Google

3° Les propriétés explosibles des fulminates s'expliquent facilement par l'instabilité extrême de l'éthylène binitré et la facilité avec laquelle l'oxygène de ces corps se porte sur les cyanures métalliques.

4° L'admission du groupe hypothétique $C^2(AzO^2)^2H^2$ n'a rien d'invraisemblable, aujourd'hui que l'on connaît les composés $C(AzO^2)^3H$ (nitroforme) et $C^2(AzO^2)^3Az$ (acétonitrile trinitré).

5° Lorsqu'on essaye de déplacer par double décomposition le métal faisant partie des fulminates, on sait que le remplacement ne porte ordinairement que sur la moitié du métal. Ceci s'explique si l'on admet que les fulminates sont des sels doubles provenant de deux acides différents, dont l'un est l'éthylène binitré et l'autre l'acide cyanhydrique.

En résumé, une fois l'éthylène binitré obtenu, il deviendra possible de faire la synthèse des fulminates. En effet, l'éthylène binitré devant être un acide comme le nitroforme $C(AzO^2)^3H$, il ne restera plus pour produire un fulminate qu'à traiter le nouveau corps par l'oxyde d'un métal, et à déterminer sa combinaison avec 2 équivalents d'un cyanure métallique.

Recherches sur l'acide biniodacétique, par **MM. V. H. PERKIN** et **B. F. DUPPA** (1).

Les auteurs ont fait connaître il y a quelques mois un procédé fort simple pour la préparation de l'acide mono-iodacétique (2). En faisant usage d'une méthode semblable ils ont obtenu l'acide biniodacétique.

Pour préparer cet acide on introduit dans un flacon bouchant bien de l'éther biniodacétique jusqu'au tiers de sa capacité, puis on ajoute du lait de chaux par petites portions, en ayant soin de secouer le mélange après chaque addition. Quand une goutte de liquide filtré, placée sur la langue, ne présente plus de saveur poivrée, on jette le tout sur un filtre et on lave. La liqueur claire, évaporée jusqu'à ce qu'elle présente des indices de cristallisation, est décomposée par l'acide chlorhydrique; l'acide biniodacétique se sépare aussitôt sous la forme d'une huile pesante, qui se prend au bout de quelque temps en une masse cristalline d'un jaune de soufre.

Peu soluble dans l'eau, cet acide se dissout en grande quantité dans l'alcool et dans l'éther, qui l'abandonnent en magnifiques cristaux par l'évaporation spontanée.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 1155. Juin 1860.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 501.

Digitized by Google

Abandonné à l'air, il s'y volatilise lentement et finit par disparaître. L'acide azotique ne le décompose pas. Si on le chauffe sur une lame de platine, une partie se sublime; l'autre se décompose en émettant des vapeurs d'iode.

Tous ses sels sont jaunes; ils cristallisent facilement et ils ne s'altèrent pas à l'air, à l'exception toutefois de ceux de potassium et de sodium.

Sel de baryte $C^4(HBaI^2)O^4$. Gros rhomboèdres jaune pâle, solubles dans l'eau.

Sel de plomb $C^4(HPbI^2)O^4$. Il s'obtient par double décomposition, en raison de son insolubilité; très-petits cristaux jaunes.

Sel d'argent $C^4(HAgI^2)O^4$. Il se prépare comme le précédent. Il cristallise mieux.

Bouilli avec de l'eau, il se dédouble en iodure d'argent et en acide iodoglycolique.

$$C^4(HAgI^2)O^4 + 2HO = AgI + C^4(H^3I)O^6.$$

L'éther biniodacétique s'obtient en faisant agir l'éther bibromacétique sur l'iodure de potassium.

Quand on le mêle à une solution d'ammoniaque concentrée, il se forme une amide qui se sépare en beaux cristaux jaune pâle, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et dans l'éther. Cette amide renferme $C^4H^3I^2AzO^2 = C^4(HI^2AzH^2)O^2$.

Sur deux séries nouvelles d'acides organiques,
par M. W. HEINTZ (1).

Nous avons déjà indiqué (2) les premiers résultats d'un intéressant travail de M. Heintz sur une série d'acides que ce chimiste obtient en faisant réagir l'acide monochloracétique sur les combinaisons des radicaux d'alcools avec le sodium. Nous venons aujourd'hui compléter ces indications d'après un mémoire étendu inséré par l'auteur dans les *Annales de Poggendorff*.

Outre les sels de zinc et de baryte de l'acide méthoxacétique, l'auteur en a préparé plusieurs autres. Il a préparé le sel de cuivre $C^6H^5CuO^6 + 2HO$, qui s'obtient en beaux cristaux bleus par l'ébullition d'une solution de l'acide avec du carbonate de cuivre.

Le méthoxacétate de potasse, très-soluble dans l'eau, peu soluble

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 301 et 470. 1860. Nos 2 et 3.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 95. Mars 1860.

Digitized by Google

dans l'alcool froid, insoluble dans l'éther, lorsqu'il est desséché dans le vide, renferme $C^6H^5KO^6$; cristallisé dans l'eau, il contient 8 équivalents d'eau de cristallisation, et précipité par l'éther de sa solution alcoolique, il renferme seulement 6 équivalents d'eau.

Le méthoxacétate de soude est très-semblable au sel précédent. Cependant l'éther le précipite de sa solution alcoolique sous forme d'un liquide sirupeux, qui par évaporation dans le vide se prend en une masse cristalline déliquescente et anhydre.

Le sel d'ammoniaque est déliquescent et partiellement décomposable par l'évaporation.

Le sel de chaux, abandonné sous une cloche avec de l'acide sulfurique, forme d'abord une masse gommeuse qui, à la longue, devient opaque et cristalline.

Le sel de plomb se prend en une masse rayonnée qui paraît être anhydre.

Le sel d'argent est également cristallin et anhydre. Il se décompose peu à peu à la lumière, surtout à l'ébullition, mais moins facilement lorsqu'il a été soigneusement lavé et exprimé. Il est soluble dans l'eau chaude, et plus soluble dans l'eau froide que l'acétate d'argent.

L'acide méthoxacétique n'a pas pu être obtenu par l'action du carbonate de potasse sec sur une dissolution d'acide monochloracétique dans l'esprit de bois. Il ne s'est produit dans ces circonstances que du glycolate de potasse.

L'auteur, nous l'avons déjà dit, rejette l'opinion que l'acide méthoxacétique puisse être identique avec l'acide méthylglycolique. Il a été conduit à cette conclusion par ce fait qu'il n'est pas parvenu à décomposer le nouvel acide en alcool et acide glycolique par l'ébullition avec une solution alcoolique de soude, ni à le transformer en acide benzoglycolique, en le chauffant pendant plusieurs heures à 180 ou 190° avec de l'acide benzoïque. L'acide méthoxacétique s'est retrouvé intact après ces deux épreuves (1).

(1) Le raisonnement de M. Heintz, fondé sur les fonctions différentes que remplissent dans l'acide glycolique et dans l'acide lactique les deux atomes d'hydrogène typique, nous paraît parfaitement juste; mais n'est-il pas permis de se demander si l'acide méthoxacétique aurait résisté à l'action d'un acide plus énergique, celle de l'acide chlorhydrique par exemple, ou à celle du chlorure de benzoyle? La formule même proposée plus bas par l'auteur semble conduire à une conclusion contraire à la sienne, puisqu'elle force à regarder *l'acide oxacétique* $\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^2)\\ H\end{matrix}\right\}O^2\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O^2$, dérivé de l'acide monochloracétique, comme différent de l'acide glycolique, quand rien pourtant, ainsi que M. Heintz le reconnaît plus loin, ne distingue ces deux corps. C. F.

Digitized by Google

Voici la formule rationnelle qui lui paraît rendre le mieux compte de la formation et des propriétés de l'acide méthoxacétique :

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^2)'' \\ C^2H^3 \\ H\end{matrix}\right\}O^2\Big\}O^2 \text{ dérivé de } \left.\begin{matrix}(C^4H^2O^2)'' \\ Cl \\ H\end{matrix}\right\}O^2\Big\}$$

Acide méthoxacétique. Acide monochloracétique.

Dans ce dernier corps le radical glycolyle, uni au chlore, deviendrait un radical monoatomique, et par la substitution de $(C^2H^3)O^2$ à Cl, on passerait de l'acide monochloracétique à l'acide méthoxacétique, ce qui, en effet, est parfaitement rationnel.

Acide éthoxacétique. Cet acide s'obtient exactement de la même manière que l'acide méthoxacétique. Son sel de zinc ne cristallise pas; le sel de baryte ($C^8H^7BaO^6$) est extrêmement soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu, et cristallisable. En solution concentrée, ce dernier sel est précipité par l'azotate d'argent; le précipité noircit par la chaleur. L'azotate de protoxyde de mercure donne aussi un précipité blanc avec l'éthoxacétate de baryte. L'acide éthoxacétique est volatil.

L'*acide amoxacétique* bout vers 235°; il forme un sel de zinc incristallisable, précipitant l'azotate d'argent, le chlorure de barium, le chlorure mercurique, l'azotate mercureux et le sous-acétate de plomb.

Le sel de baryte ne cristallise pas; sa composition répond à la formule $C^{14}H^{13}BaO^6$.

Les sels de potasse et de soude sont très-solubles dans l'eau; ils se prennent à la longue par évaporation en masses cristallines rayonnées. Le premier précipite le sulfate de magnésie, le chlorure de calcium, les sulfates des protoxydes de fer et de manganèse, le bichlorure de cuivre et le bichlorure de mercure. L'amoxacétate de cuivre cristallise par le refroidissement en aiguilles d'un bleu clair; il paraît se prêter mieux que les autres sels à la purification de l'acide.

En faisant agir le phénate de soude sur l'acide monochloracétique et en chauffant, pendant quelque temps, jusqu'à 150°, on obtient l'acide *phénoxacétique* tout à fait analogue aux acides précédents. Le produit solide de la réaction est traité par l'eau; la solution aqueuse, après avoir abandonné de l'alcool phénique impur, est additionnée d'acide chlorhydrique, qui précipite une huile. Cette huile se dissout en partie dans l'eau, et la partie dissoute se sépare par évaporation et par refroidissement, soit à l'état de cristaux, soit sous forme d'une huile qui se solidifie en cristallisant. Les cristaux se présentent en longues aiguilles soyeuses et sont très-facilement fusibles; ils consti-

Digitized by Google

tuent l'acide phénoxacétique, mais n'ont pas été obtenus purs jusqu'ici.

Le sel de soude de l'acide phénoxacétique s'obtient en saturant l'acide par le carbonate de soude, évaporant à siccité et reprenant à chaud par l'alcool absolu. La solution alcoolique se prend par le refroidissement en une masse de longues aiguilles microscopiques feutrées qui renferment $C^{16}H^{7}NaO^{6} + HO$.

Le sel d'argent $C^{16}H^{7}AgO^{6}$ est peu soluble dans l'eau, cristallin et anhydre. Celui de cuivre cristallise facilement en prismes bleus ou en tables et renferme 2 équivalents d'eau de cristallisation; il est peu soluble dans l'eau, et une fois déposé se redissout très-difficilement, même dans l'eau bouillante. Le sel de baryte renferme 3 équivalents d'eau et se dépose sous forme de grandes lames cristallisées.

Action de l'hydrate de soude sur l'acide monochloracétique; formation de l'acide oxacétique (glycolique) et de l'acide paramalique. — La manière dont M. Heintz considère les acides méthoxacétique, éthoxacétique, etc., le conduit à supposer que l'acide oxacétique produit par l'action de l'hydrate de soude sur l'acide monochloracétique diffère de l'acide glycolique proprement dit. Celui-ci a été obtenu, comme on sait, par MM. Strecker et Socoloff, par l'action de l'acide nitreux sur le glycocolle. Pour vérifier l'identité des deux acides, M. Heintz a préparé une grande quantité du premier pour le comparer au second. L'étude des propriétés de ce corps a forcé l'auteur à reconnaître qu'il est identique avec l'acide glycolique, comme l'avait annoncé M. Kekulé. L'auteur se pose ensuite la question de savoir si l'acide glycolique est un homologue de l'acide lactique, ou bien de l'acide méthoxacétique. La fixité de l'acide glycolique lui paraît faire pencher la balance en faveur de la première hypothèse, et son mode de production en faveur de la seconde.

Il nous semble que tous les faits indiqués s'accordent à faire regarder les acides nouveaux de M. Heintz comme les éthers acides de l'acide glycolique, éthers acides dans lesquels celui des atomes d'hydrogène typique de l'acide glycolique, qui n'est point remplaçable par un métal, a été remplacé par un radical alcoolique (1).

Dans la préparation de l'acide glycolique par l'acide monochloracétique, M. Heintz a rencontré un nouvel acide, qui est isomère de l'acide malique et qu'il a désigné sous le nom d'*acide paramalique* (2).

(1) Voir à cet égard le mémoire de M. Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LIX, p. 185.

(2) Cet acide est isomère ou identique avec *l'acide diglycolique* de M. Wurtz, obtenu par l'oxydation de l'alcool diéthylénique. C. F.

Digitized by Google

90 grammes d'acide monochloracétique étendus d'eau ont été maintenus quelque temps à l'ébullition avec un excès de soude caustique et évaporés presque à siccité. Le résidu a été repris par l'eau et exactement neutralisé par l'acide chlorhydrique. On a séparé le chlorure de sodium par cristallisation. L'alcool n'a pas pu servir pour cette séparation, parce qu'il précipite en même temps le glycolate de soude sous forme sirupeuse. Après une nouvelle évaporation à siccité on a traité le résidu par l'acide sulfurique étendu, puis par l'alcool absolu, qui a précipité le sulfate de soude. La solution alcoolique, sursaturée par l'eau de baryte et traitée par un courant d'acide carbonique, a donné un précipité renfermant de petites quantités de matière organique et une liqueur contenant encore de la baryte.

La liqueur a été évaporée à sec et le résidu repris par l'eau froide; il s'est dissous de l'oxacétate (glycolate) de baryte, et il est resté un sel qu'on a réuni avec le précipité de l'opération précédente, pour faire bouillir le tout avec du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque caustique. On a filtré; la liqueur, colorée en brun, a laissé déposer par refroidissement, après l'évaporation, un sel très-acide en assez gros cristaux prismatiques, qu'on a pu obtenir incolore à l'aide du charbon de goudron et de plusieurs cristallisations successives.

L'analyse de ce sel a conduit à la formule

$$C^8H^9AzO^{10}.$$

Le sel de baryte, préparé en neutralisant par l'ammoniaque le sel acide précédent et en précipitant par le chlorure de barium à froid, se présente en prismes microscopiques renfermant

$$C^8H^4Ba^2O^{10} + 3HO.$$

A la température de l'ébullition on obtient un sel en cristaux plus grands renfermant

$$C^8H^6Ba^2O^{12},$$

et ne perdant pas d'eau même à 140°.

Ces sels sont très-différents des malates correspondants.

On voit donc qu'il se forme dans l'action de l'hydrate de soude sur l'acide monochloracétique, outre l'acide glycolique, un acide $C^8H^6O^{10}$ isomère de l'acide malique.

La formation de ce nouvel acide peut s'expliquer par la réunion, sous l'influence de l'alcali, de deux atomes d'acide glycolique avec élimination de deux atomes d'eau :

$$2(C^4H^4O^6) = C^8H^6O^{10} + 2HO,$$

Digitized by Google

ou mieux encore par l'action de l'acide monochloracétique sur une partie du glycolate de soude formé :

$$C^4H^3NaO^6 + C^4H^3ClO^4 = ClNa + C^8H^6O^{10}.$$

Note sur l'éther œnanthique, par M. A. FISCHER (1).

Selon l'auteur, l'acide œnanthique n'existe pas, mais il constitue un mélange d'acide caprylique et d'acide caprique.

Sur quelques dérivés de l'azoxybenzide, par M. ZININ (2).

Dans son mémoire sur l'azoxybenzide $C^{24}H^{10}Az^2O^2$ et sur l'azobenzide $C^{24}H^{10}Az^2$, M. Zinin avait annoncé que chacun de ces corps fournit, par l'action de l'acide azotique, une substance difficilement soluble dans l'alcool, et une autre beaucoup plus soluble. Laurent et Gerhardt ont montré plus tard (3) que les deux corps provenant de l'azobenzide sont l'un mononitré, l'autre dinitré, et que le produit peu soluble dérivé de l'azoxybenzide est mononitré. Ils ne font pas mention d'un corps facilement soluble dans l'alcool et obtenu avec l'azoxybenzide. C'est l'étude de ce dernier produit que M. Zinin vient de reprendre.

On l'obtient en versant 5 parties d'acide azotique de 1,45 de densité sur 1 partie d'azoxybenzide. L'azoxybenzide fond et nage sur l'acide. On chauffe avec précaution; l'azoxybenzide commence à se dissoudre, la liqueur s'échauffe d'elle-même et doit être soigneusement refroidie. Lorsque la réaction est terminée, la liqueur se prend en une bouillie épaisse qu'on jette sur un filtre, qu'on lave ensuite à l'eau, et qu'on traite à trois ou quatre reprises par une quantité d'alcool bouillant insuffisante pour dissoudre le tout. Il ne faut pas employer plus de 4 parties d'alcool pour 1 partie d'azoxybenzide.

Par le refroidissement des liqueurs décantées, les cristaux du produit moins soluble se déposent d'abord; dès qu'on voit des aiguilles brillantes se former au milieu des cristaux capillaires du premier corps, on jette sur un filtre et on distille une partie de l'alcool, puis on laisse cristalliser. Ordinairement le produit se dépose en partie sous forme d'une huile qui se prend bientôt après en une masse cristalline. On obtient le nouveau corps pur, et ressemblant beaucoup à l'azoxyben-

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 104. Juillet 1860.

(2) *Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg*, T. I, p. 418. — *Annalen. der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 217. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Mai 1860.

(3) *Comptes rendus*, T. XXIX, p. 489.

Digitized by Google

zide, en le faisant cristalliser deux ou trois fois dans de petites quantités d'alcool très-fort. Ce procédé fournit pour 100 parties d'azoxybenzide employée, environ 25 parties du corps très-soluble, et 75 parties du corps moins soluble. Il est bon de ne pas opérer à la fois sur plus de 30 grammes d'azoxybenzide.

Les cristaux du corps facilement soluble dans l'alcool fondent à 49°. Ce corps se dissout en grande quantité dans l'éther et dans la benzine et cristallise souvent, de ses solutions dans ces liquides, en beaux prismes rhomboïdaux. Ces cristaux ne sont pas volatils sans décomposition. Leur formule est : $C^{24}H^{9}(AzO^{4})Az^{2}O^{2}$, et par conséquent identique avec celle du corps peu soluble. M. Zinin désigne ce dernier par le nom de *nitro-azoxybenzide*, et le nouveau corps par celui de *isonitro-azoxybenzide*.

La nitro-azoxybenzide est tranformée par une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque en une base facilement soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans la benzine; cette base est cristallisable et donne des sels avec les acides.

La solution alcoolique de sulfhydrate agit aussi sur l'isonitro-azoxybenzide, mais d'une manière différente, en donnant naissance à un corps insoluble dans l'eau et qui ne se combine pas avec les acides. Dans la première réaction, il se dépose 6 équivalents de soufre par équivalent du corps employé, et dans la seconde réaction seulement 4 équivalents.

Le corps provenant de la réduction de l'isonitro-azoxybenzide se purifie de la manière suivante :

On sépare le soufre par filtration; on fait bouillir pour chasser l'ammoniaque; on laisse refroidir et l'on mélange la liqueur avec de l'eau. Il se dépose, après quelque temps, des cristaux qu'on sépare par le filtre et qu'on fait cristalliser dans l'alcool à 35 ou 40 centièmes. Cet alcool ne dissout qu'une très-petite quantité de la substance, mais aussi laisse à l'état insoluble les impuretés dont se chargerait l'alcool fort. On achève la purification en faisant cristalliser le produit dans l'alcool concentré. Le nouveau corps se présente alors en aiguilles fines, brillantes, jaunâtres, ou en lamelles étroites offrant des reflets métalliques.

Il est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans la benzine, dans le naphte, et plus soluble dans les acides que dans l'eau, quoiqu'il ne s'y combine pas.

Il fond à 85° en un liquide jaune, qui se solidifie par le refroidissement, quand on n'a pas porté la température trop haut. Lorsqu'on le

Digitized by Google

chauffe fortement, on voit distiller un liquide brun qui cristallise et qui est soluble dans l'alcool, quoique moins que le corps primitif.

Ce dernier a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^{24}H^{9}Az^{3}O^{2}$. Il s'est donc produit en vertu de l'équation :

$$C^{24}H^{9}(AzO^{4})Az^{2}O^{2} + 4HS = C^{24}H^{9}Az^{3}O^{2} + 4HO + 4S.$$

Lorsqu'on traite 1 partie d'isonitro-azoxybenzide par la solution de 1 partie de potasse dans 8 parties d'alcool, on voit ce corps fondre et se dissoudre avec ébullition, en prenant une couleur vert sale. La couleur change et passe au brun rouge; en même temps la réaction alcaline diminue et l'on sent l'odeur que donne la nitrobenzine avec une solution alcoolique de potasse. En faisant bouillir, on obtient une masse résineuse qui se solidifie et dont on n'a pas encore pu séparer par cristallisation un corps pur. Distillée, cette masse donne un produit cristallin, de couleur orange, cristallisable dans l'alcool et semblable à la nitraniline. Il se forme en même temps un corps huileux qui ne possède pas de propriétés basiques, et il reste du charbon dans la cornue.

L'azobenzide mononitrée fournit aussi une base par l'action des corps réducteurs.

Action de l'eau froide sur l'amidon broyé, par **M. DELFFS** (1).

Nous avons signalé déjà plusieurs notes relatives à la solubilité de l'amidon dans l'eau froide (2). M. Delffs, qui avait été l'un des premiers à admettre que l'amidon broyé cède à l'eau froide une partie de sa substance, indique aujourd'hui les précautions à prendre pour constater ce fait, et compare la partie soluble de l'amidon aux diverses dextrines de M. Mulder et aux gommes.

Ses essais ont porté sur la fécule de pomme de terre, qui, en raison de la grosseur de ses grains, est plus facile à broyer. Le broyage doit être fait avec soin; on l'abrége beaucoup en mélangeant la fécule avec du sable quartzeux; il est bon aussi d'ajouter assez d'eau pour avoir une bouillie claire. L'opération terminée, on étend cette bouillie d'une certaine quantité d'eau et on laisse reposer jusqu'au lendemain. On décante la liqueur claire et on la filtre à travers du papier Berzelius. Le microscope ne décèle pas dans la solution ainsi préparée la moindre trace de matière simplement désagrégée, et la solution se

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 648. 1860. N° 4.
(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 432.

Digitized by Google

montre complète et transparente. L'iode y produit une coloration bleue intense, disparaissant lorsqu'on chauffe le liquide et reparaissant par le refroidissement. Il ne se forme à la longue aucun dépôt d'iodure d'amidon.

L'acétate basique de plomb y forme un volumineux précipité blanc, comme dans les solutions de gomme. L'acétate neutre n'offre pas la même réaction.

L'eau de baryte donne naissance à un précipité blanc. La liqueur cupro-potassique de Fehling est réduite à chaud. L'azotate de protoxyde de mercure, le chlorure d'or, le perchlorure de fer, le sulfate de cuivre, ne produisent pas de précipité.

Cet ensemble de caractères distingue la solution d'amidon faite à froid des trois espèces de dextrine signalées par M. Mulder (1). Si elle possède le pouvoir de dévier le plan de polarisation à droite, elle constituera une quatrième espèce de dextrine; sinon, on devra plutôt l'assimiler aux gommes.

L'auteur admet en effet que cette matière doit avoir la composition de l'amidon, $C^6H^5O^5$, ou doit représenter un multiple de cette formule, par la raison que cette substance peut se trouver contenue dans l'amidon proprement dit en quantité variable, sans altérer sa composition. De plus, il pense qu'elle sert à la formation de l'amidon, qui, comme tous les corps organisés, croît par intussusception; elle viendrait par endosmose remplir les cellules amylacées et y subir une transformation isomérique qui la rendrait insouble, comme les couches extérieures et anciennes des globules d'amidon. En raison du rôle qu'il attribue à cette matière, il propose de l'appeler *amylogène*.

Nouvelles recherches sur les matières colorantes végétales, par M. FILHOL (2).

Il existe des fleurs qui deviennent bleues au contact des alcalis, et d'autres qui passent au vert, puis au jaune.

L'auteur avait cru tout d'abord qu'il existait deux matières colorantes distinctes; mais il n'en est rien, et ces différences disparaissent lorsqu'au lieu d'opérer sur des liqueurs qui contiennent en même temps que la matière colorante d'autres principes immédiats (sucre, acides, etc.), on opère sur des dissolutions de cyanine pure.

Il n'existe donc pas deux espèces de cyanine.

(1) *Chimie de la bière*, p. 170.
(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 1182. Juin 1860.

Digitized by Google

La cyanine ne renferme pas d'azote, elle est identique avec la matière que M. Glénard a retirée des raisins et du vin, et qu'il a appelée *œnocyanine*.

Elle existe dans la pellicule du radis; elle se retrouve aussi dans les feuilles rouges, comme l'a montré M. Fremy.

La cyanine des feuilles rouges se dissout dans l'eau comme dans l'alcool (Fremy et Cloëz) sans les colorer; mais la matière colorante n'est que dissimulée, et on la fait reparaître en y versant quelques gouttes d'un acide : elle constitue alors l'*érythrogène* de M. Hope.

Certaines fleurs rouges, celle des aloès, par exemple, doivent leur coloration à une autre substance que la cyanine; car cette matière est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool froid, à peine soluble dans l'éther; les acides et les bases n'altèrent pas sa couleur.

Il existe une nouvelle matière colorante dans certaines fleurs jaunes, le *Crocus luteus*, le *Safran*, le *Fabiana indica*, etc.

Cette matière est solide, amorphe, d'un jaune d'or. Elle se distingue de la xanthéine par son insolubilité dans l'éther et par son inaltérabilité en présence des alcalis; elle diffère de la xanthine par sa solubilité dans l'eau et par la stabilité de sa teinte en présence de l'acide chlorhydrique.

La xanthine se transforme, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en une matière verte qu'on peut dédoubler, comme la chlorophylle, en jaune et en bleu. D'un autre côté, on obtient des liquides d'un bleu presque pur en traitant soit la xanthine, soit la chlorophylle, par de l'acide chlorhydrique, auquel on a ajouté des traces d'acide azotique. La xanthine est moins altérable que la chlorophylle sous l'influence des rayons solaires.

Toutes les fleurs contiennent une quantité plus ou moins notable de glucose.

Note sur la composition chimique de l'ARBUTUS UNEDO, par M. FILHOL (1).

Les fruits mûrs de ce végétal contiennent une quantité notable de la variété de glucose connue sous le nom de sucre de fruits; ils renferment, en outre, de la parapectine, une matière jaune analogue à la cire, une matière colorante, de l'acide métapectique et des traces d'amidon.

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 1185. Juin 1860.

Digitized by Google

Note sur la présence du fer dans les cellules des plantes, par **MM. A. WEISS et J. WIESNER** (1).

La présence du fer dans les cendres des plantes est connue depuis longtemps. Les auteurs se sont convaincus que ce métal se trouve à l'état de combinaison insoluble soit de protoxyde, soit de peroxyde, dans la membrane ainsi que dans l'intérieur des cellules.

CHIMIE ANIMALE

Sur les propriétés des dissolutions d'albuminate de potasse additionnées de phosphates alcalins, par **M. A. ROLLETT** (2).

Les recherches de MM. Scherer et Lieberkühn, et celles de M. Skrceczka, ont démontré la ressemblance remarquable que présente l'albuminate de potasse avec la caséine en dissolution, ressemblance qui porterait à admettre que ces substances sont identiques. Récemment cependant M. F. Hoppe a fait remarquer certaines différences entre la caséine telle qu'elle se trouve dans le lait et les dissolutions d'albuminate de potasse.

Aussitôt qu'on ajoute un acide à une dissolution d'albuminate de potasse, il se forme un précipité soluble dans un léger excès d'acide; or le lait frais présente souvent une faible réaction acide. De plus on peut observer que du lait frais alcalin prend au bout de quelque temps une réaction neutre, puis faiblement acide, sans qu'un précipité se forme; celui-ci commence seulement à paraître lorsque l'acide s'y trouve en certaine proportion.

M. Rollett vient de constater qu'une dissolution d'albuminate de potasse additionnée de phosphate de potasse ou de soude se comporte envers les acides exactement comme du lait. En ajoutant de l'acide avec précaution on obtient une liqueur acide qui contient encore toute la substance albuminoïde en dissolution, et qui ne donne pas de précipité avec le ferrocyanure de potassium. Lorsqu'on ajoute une plus grande proportion d'acide il se produit un trouble, puis un précipité

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XL, p. 276. Mars 1860.

(2) *Sitzungsberitche der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XXXIX, p. 547. Février 1860.

Digitized by Google

qu'on peut dissoudre en ajoutant le plus faible excès d'acide. La dissolution avec excès d'acide se distingue de la liqueur acide primitive par la propriété qu'elle possède d'être précipitée par le ferrocyanure de potassium.

Il est indifférent d'ajouter d'abord le phosphate à la dissolution d'albuminate, et plus tard seulement l'acide, ou d'opérer inversement ; de toute manière on peut arriver à obtenir une liqueur acide contenant encore en dissolution toute la substance albuminoïde de l'albuminate et ne donnant pas de précipité avec le ferrocyanure.

M. Rollett croit que la caséine dans le lait se trouve dans des conditions tout à fait semblables à celles où se trouve l'albuminate de potasse dans l'expérience décrite plus haut. En effet, on a constaté depuis longtemps de l'acide phosphorique ainsi que de la potasse et de la soude dans les cendres du lait.

Sur les relations entre les matières amyloïdes et albuminoïdes par M. J. STERRY HUNT (1).

L'auteur rappelle, à propos d'un travail de M. Schoonbrodt (2), qu'il considère depuis douze ans la fibrine comme un nitrile de la cellulose $C^{24}H^{17}Az^3O^8 = C^{24}H^{20}O^{20} + 3AzH^3 - 6H^2O^2$. Cette formule s'accorde très-bien avec les résultats de l'analyse, si l'on regarde la petite quantité de soufre contenu dans les matières protéiques comme remplaçant un équivalent d'oxygène, et dû probablement à un mélange d'une petite quantité d'une espèce sulfurée.

Si la fibrine correspond à la cellulose azotée, la dextrine et la gomme se trouvent représentées par l'albumine et la caséine.

D'après M. Sterry Hunt, la gélatine est un nitrile du glucose :

$$C^{24}H^{20}Az^4O^8 = C^{24}H^{24}O^{24} + 4AzH^3 - 8H^2O^2.$$

Il ne manque à cette théorie ingénieuse qu'une chose : l'appui de l'expérience ; car les faits que M. Sterry Hunt cite à la fin de sa communication ne prouvent ni l'exactitude des formules admises, ni la nature précise des relations qui existent entre les matières albuminoïdes et les matières neutres ternaires (hydrates de charbon).

(1) *Comptes rendus*, T. L, p. 1186. Juin 1860.

(2) *Comptes rendus*, T. L. Mai 1860. Et *Répertoire de Chimie*, T. II, p. 8. Juin 1860.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE.

Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène, par M. SCHŒNBEIN (1).

Nous avons déjà fait connaître (2) les premières observations de M. Schönbein relatives à la production d'eau oxygénée par l'oxydation lente de certains métaux.

Ayant étendu ses recherches à divers autres métaux, l'auteur a reconnu que l'eau pure agitée avec l'*étain*, ou avec l'amalgame d'étain, en présence de l'air, ne donne pas trace de bioxyde d'hydrogène. L'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique entraîne immédiatement la formation d'eau oxygénée.

Le *bismuth*, l'*amalgame de fer* (préparé par l'action du protochlorure de fer sur l'amalgame de sodium renfermant 1 % de ce métal), l'*amalgame de chrome* (obtenu d'une manière analogue), l'*aluminium*, les *amalgames de nickel*, de *cobalt*, de *manganèse*, donnent naissance à de l'eau oxygénée lorsqu'on les agite avec l'eau pure en présence de l'air.

Le *mercure*, l'*argent*, l'*or*, le *platine*, etc., n'ont jamais donné trace d'eau oxygénée, soit avec l'eau pure, soit avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique. L'auteur pense qu'à la réserve des métaux nobles, tous les métaux doivent occasionner la production d'eau oxygénée par leur oxydation lente dans l'oxygène humide. Il peut se trouver des cas, comme celui de l'arsenic, par exemple, où, l'oxydation ayant lieu, il est pourtant impossible de constater la formation du peroxyde d'hydrogène. Cette circonstance peut s'expliquer par la destruction immédiate du peroxyde d'hydrogène produit, qui agit sur l'arsenic et l'oxyde instantanément, comme il est facile de le reconnaître.

Sur la transformation de l'oxygène inactif en oxygène actif, par M. J. LOEWENTHAL (3).

Dans une note sur le dosage volumétrique de l'étain (4), M. Löwenthal a fait voir que le bichromate et le permanganate de potasse favorisent l'absorption par le protochlorure d'étain de l'oxygène dissous

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 285. 1860. N° 5. — *Gelehrte Anzeigen der Koeniglichen bayerischen Akademie der Wissenschaften*. 12 mars 1860.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 196.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 473. 1860. Nos 7 et 8.

(4) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 557.

Digitized by Google

dans l'eau. Il interprète ce fait en admettant que ces sels rendent l'oxygène actif.

Voulant étudier quels sont les corps qui possèdent ce pouvoir, il a constaté les faits suivants :

Il a reconnu d'abord qu'on peut faire passer pendant 40 minutes un courant d'air dans une solution de protochlorure d'étain, sans altérer le titre de la solution.

Le brome, le chlore et l'iode, et le chlorure de chaux n'ont pa le pouvoir de transformer l'oxygène inactif en oxygène actif.

L'acide chloreux, l'acide hypochloriqne et le phosphate de peroxyde de manganèse agissent, en présence du protochlorure d'étain, comme le permanganate de potasse.

L'acide molybdique se comporte d'une manière particulière : Si l'on ajoute à 1 litre d'eau 5 ou 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et une quantité suffisante de molybdate de soude, puis une quantité connue de protochlorure d'étain, le titrage, au moyen du permanganate, donnera le titre exact de la liqueur. Mais en ajoutant au même mélange une nouvelle quantité de protochlorure, on obtient un titre moins élevé que la première fois, et ainsi de suite. L'addition préalable d'une certaine quantité de bichlorure de cuivre empêche ces différences de se produire.

Des variations de température comprises entre + 3° et + 30° n'empêchent pas la transformation de l'oxygène inactif en oxygène actif sous l'influence du permanganate.

Les essais peuvent être conduits de telle sorte que l'on peut reconnaître dans la liqueur la présence de l'oxygène actif. Ce dernier a le pouvoir de communiquer son activité à une autre portion de l'oxygène dissous.

L'oxygène devient actif, quel que soit l'ordre dans lequel on ait fait le mélange du protochlorure d'étain et du permanganate de potasse avec l'eau.

Toutes ces expériences ont été faites sur le protochlorure d'étain ; ce dernier corps étant jusqu'ici, avec l'acide sulfureux, le seul qui puisse s'oxyder par l'oxygène dissous dans l'eau, sous l'influence de divers réactifs.

L'auteur pense avoir découvert un nouvel état allotropique de l'oxygène qu'il faut joindre à ceux dont M. Schönbein a fait connaître l'existence (1).

(1) Une nouvelle propriété de l'oxygène, peut-être ; mais un nouvel état allotropique de l'oxygène, cela nous paraît douteux jusqu'à plus ample informé.

A. W.

Digitized by Google

M. Löwenthal ajoute quelques remarques relatives à un mémoire de M. Schönbein, dans lequel il est question de la manière dont le chromate et le permanganate de potasse se comportent vis-à-vis de l'essence de térébenthine ozonisée.

D'après M. Löwenthal, l'oxygène dissous dans l'essence de térébenthine est bien dégagé par ces sels oxygénés en vertu d'une action catalytique, mais il se dégage à l'état actif et non à l'état inactif, comme l'avance M. Schönbein. C'est donc quelque chose d'analogue à ce qui se passe en présence du protochlorure d'étain.

Sur l'action de l'hydrogène sous haute pression, par **M. LOEWENTHAL** (1).

Le zinc en poudre réduit l'indigo, dans une lessive caustique, en vase clos et sous une certaine pression.

Un essai fait en grand, dans une cuve ordinaire et à la pression ordinaire, n'a pas donné le même résultat.

Recherches sur l'iode atmosphérique, par **M. S. DE LUCA** (2).

De la neige et de l'eau de pluie recueillies à Pise avec les plus grandes précautions ne contiennent pas d'iode sensible aux réactifs.

Sur la transformation par voie sèche des pyrophosphates en phosphates ordinaires, par **M. H. STRUVE** (3).

Lorsqu'on soumet à l'action d'un courant d'hydrogène, sous l'influence d'une température très-élevée, les pyrophosphates des métaux dont les oxydes ne sont pas réductibles par l'hydrogène, une partie de l'acide phosphorique est enlevée au pyrophosphate et s'échappe soit comme tel, soit à l'état d'hydrogène phosphoré ou de phosphore rouge, et il reste un phosphate tribasique ordinaire.

Le pyrophosphate de manganèse s'obtient par calcination du précipité qui se produit lorsqu'on ajoute à du chlorure de manganèse du chlorhydrate d'ammoniaque, du phosphate de soude et de l'ammoniaque. Ce précipité, qui se transforme au bout de quelque temps en paillettes blanches, renferme, d'après M. Otto, $\left.\begin{matrix}2Mn\\Am\end{matrix}\right\}PO^5 + 2HO$.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 480. 1860. Nos 7 et 8.

(2) *Comptes rendus*, T. LI, p. 176. Juillet 1860.

(3) *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, T. I, p. 239. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 345. 1860. No 6.

Digitized by Google

Par la calcination il perd l'ammoniaque et l'eau en se transformant en pyrophosphate.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène au rouge blanc sur ce pyrophosphate, il se dégage de l'hydrogène phosphoré, puis des vapeurs qui se condensent sous forme d'acide phosphorique et de phosphore rouge. La décomposition complète est très-lente; lorsqu'elle est terminée il reste une poudre gris bleuâtre, inaltérable à l'air, facilement soluble dans les acides et qui est formée de phosphate ordinaire de manganèse.

Le pyrophosphate de baryte, celui de magnésie et celui de soude, fournissent des résultats semblables. Le phosphate de soude formé, dissous dans l'eau, a donné avec l'azotate d'argent le précipité jaune caractéristique, au lieu du précipité blanc du pyrophosphate.

Lorsque la transformation du pyrophosphate en phosphate ordinaire est complète, l'action de l'hydrogène s'arrête.

Action de l'hyposulfite de soude sur le sulfate de chaux et sur les ferrocyanures et les ferricyanures, par **M. C. DIEHL** (1).

I. Le sulfate de chaux se dissout assez facilement et d'une manière complète dans une solution saturée d'hyposulfite de soude. Une douce chaleur accélère la solution, et la liqueur, inaltérable à l'air, est troublée par l'ébullition, par suite de la séparation de traces de soufre très-divisé. La solution donne la réaction des sels de chaux; l'oxalate de potasse y produit un précipité d'oxalate de chaux, et les acides en séparent du sulfate de chaux mêlé de soufre.

La dissolution se produit grâce à la transformation du sulfate de chaux en hyposulfite; ce dernier sel forme avec l'hyposulfite de soude en excès un sel double que l'alcool précipite sous forme d'un liquide dense, oléagineux, susceptible de se concréter en cristaux blancs et aciculaires.

On peut employer cette réaction pour séparer le sulfate de chaux du sulfate de baryte.

II. L'hyposulfite de soude réduit instantanément le ferricyanure de potassium en ferrocyanure; en même temps il se dépose du soufre. Il agit de même sur les ferricyanures de zinc, de cuivre, de manganèse, de cobalt, de nickel, etc.

Les ferrocyanures de zinc, de cadmium, de manganèse, de cobalt, de nickel, d'étain, sont insolubles dans l'hyposulfite de soude. Ceux de

(1) *Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt am Mein.* 1858-1859. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 430. 1860. Nos 7 et 8.

Digitized by Google

potassium, de cuivre, de plomb, d'argent, et le ferricyanure mercurique, sont solubles.

Le ferrocyanure ferropotassique KFe,Cy^3Fe, obtenu par le mélange des solutions de protoxyde de fer et de ferrocyanure de potassium, est insoluble dans l'hyposulfite.

Le bleu de Turnbull $Fe^3(Cy^6Fe^2)$ et le bleu de Prusse $Fe^4(Cy^9Fe^3)$ sont réduits à l'état de ferrocyanure ferropotassique blanc bleuâtre.

En ce qui concerne les ferrocyanures de cuivre, de plomb et d'argent, on a pu s'assurer que leur dissolution dans l'hyposulfite de soude se produit par une double décomposition ; il se forme du ferrocyanure de sodium et de l'hyposulfite de cuivre, de plomb ou d'argent, formant avec l'hyposulfite de soude en excès un sel double précipitable par l'alcool sous forme d'un liquide huileux qui se prend en cristaux aciculaires.

Il est nécessaire d'employer dans toutes ces réactions des sels parfaitement neutres.

Recherches sur la présence du phosphore dans la fonte de fer et sur quelques phosphures, par **M. H. STRUVE** (1).

Après avoir donné plusieurs analyses de fonte et de fer renfermant du phosphore, M. Struve attire l'attention sur ce fait déjà connu, que lorsqu'on attaque la fonte par l'acide chlorhydrique, tantôt le phosphore se retrouve tout entier dans la solution chlorhydrique à l'état d'acide phosphorique, tantôt une partie du phosphore s'échappe à l'état d'hydrogène phosphoré, tantôt enfin une portion reste combinée avec le fer à l'état de phosphure, inattaquable par l'acide chlorhydrique.

Pour arriver à se rendre compte de l'état du phosphore dans la fonte, l'auteur a entrepris d'étudier l'action des différents dissolvants sur des phosphures de fer préparés directement. Il a commencé par faire agir l'hydrogène sur du phosphate de peroxyde de fer résultant de la précipitation du perchlorure de fer par le phosphate de soude. A la température produite par une lampe à alcool à double courant d'air, ce sel est réduit par le courant d'hydrogène à l'état de sel de protoxyde. Au rouge blanc, la réduction va plus loin, et il se dégage, outre l'eau, de l'hydrogène phosphoré, de l'acide phosphoreux et du phosphore. Il reste un phosphure de fer renfermant en moyenne 71,67 de fer pour 28,30 de phosphore, ce qui répond à peu près à la formule Fe^8P^3. Ce phosphure constitue une masse blanc grisâtre, non attirable à l'ai-

(1) *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*. N° 453. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 321. 1860. N° 6.

Digitized by Google

mant, inaltérable à l'air. L'acide azotique et l'eau régale le dissolvent facilement à chaud, et tout le phosphore se trouve dans la dissolution. L'acide chlorhydrique l'attaque très-lentement, et la moitié du phosphore s'échappe à l'état d'hydrogène phosphoré; l'autre moitié se trouve dans la liqueur sous forme d'acide phosphorique.

Ce phosphure se distingue par sa composition et par sa manière d'être de tous les phosphures de fer obtenus jusqu'ici par divers procédés.

Parmi ces phosphures, M. Struve a préparé, par l'action des vapeurs de phosphore sur le fer, celui qui avait été précédemment obtenu par M. Schrötter (1) et par M. Hvoslef (2). Il lui a trouvé exactement la même composition que ces deux chimistes (Fe^2P). Ce phosphure se dissout très-lentement dans l'acide chlorhydrique et perd pendant la dissolution les 2/5 de son phosphore à l'état d'hydrogène phosphoré.

La réduction du phosphate de peroxyde de fer par le charbon au feu de forge fournit un phosphure gris, cristallin, faiblement magnétique, qui se dissout par une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique en laissant dégager la moitié de son phosphore sous forme d'hydrogène phosphoré. La composition de ce phosphure se rapproche de celle du phosphure de Berzelius, Fe^4P.

Un autre phosphure a été préparé par réduction au moyen du charbon d'un mélange de phosphate de fer et d'oxyde de fer, et renfermait 14,25 de phosphore, dont 8,14 seulement ont passé dans la solution chlorhydrique.

Phosphure de nickel. — On a précipité par le phosphate de soude en excès une dissolution de sulfate de nickel, et on a réduit le phosphate de nickel par l'hydrogène à une haute température. Le phosphure obtenu est insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'acide azotique et dans l'eau régale. Il renferme Ni^4P.

Phosphure de manganèse. — Le phosphate de manganèse, réduit par le charbon au feu de forge, donne un culot de phosphure analogue à la fonte de fer, très-fragile, inaltérable à l'air, partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique. L'eau régale l'attaque avec une énergie telle, que si on l'y projette en poudre fine il prend feu et brûle en répandant des fumées blanches.

L'iode en présence de l'eau le dissout rapidement et d'une manière complète.

(1) *Wiener Akademische Berichte.* 1849. Mai, p. 301.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. C, p. 99.

Digitized by Google

Plusieurs analyses faites avec du phosphure de manganèse de diverses préparations ont donné des nombres oscillant entre ceux exigés par les formules Mn^3P et Mn^4P.

L'acide chlorhydrique dissout le phosphure de manganèse en laissant 15 % environ de résidu insoluble et en dégageant une partie du phosphore à l'état d'hydrogène phosphoré.

Le culot de phosphure de manganèse est toujours entouré d'une scorie verte formée de phosphate basique de protoxyde de manganèse, mais ne présentant pas une composition constante. Ce fait est intéressant, en ce qu'il explique l'utilité de l'emploi du peroxyde de manganèse dans le puddlage des fontes phosphorées.

Action du zinc métallique sur une solution d'alun, par **M. J. LOEWE** (1).

Lorsqu'on introduit du zinc métallique dans une solution d'alun, on voit le métal s'attaquer légèrement. Si le zinc est en contact avec une lame de platine, l'action est même assez vive, il se dégage des bulles de gaz, et il se dépose en même temps une poudre cristalline blanche qui n'est autre chose qu'un sous-sulfate d'alumine. L'analyse de ce corps a conduit à la formule :

$$5(Al^2O^3,SO^3) + 3(Al^2O^3,3HO) + 16Aq.$$

Lorsqu'on fait bouillir la solution d'alun avec le zinc, le précipité, au lieu d'être soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, y est très-peu soluble, et renferme une certaine quantité de zinc.

Sur l'équivalent du cadmium, par **M. E. LENSSEN** (2).

L'oxalate de cadmium s'obtient facilement pur ; il perd entièrement son eau à 150°, et sa composition est alors représentée par la formule CdO,C^2O^3.

On peut facilement y doser le cadmium en chauffant doucement une partie du sel dans un creuset de porcelaine. La décomposition une fois commencée se propage de proche en proche, sans que la température s'élève assez pour qu'on puisse craindre une perte par volatilisation du métal réduit. Le résidu est humecté d'acide azotique, desséché et calciné.

Trois opérations ont donné, pour l'équivalent de l'oxyde de cadmium, les nombres :

63,950 63,988 64,141

(1) *Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt am Mein.* 1858-1859. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 428. 1860. Nos 7 et 8.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 281. 1860. No 5.

Digitized by Google

ou en moyenne 64,026, ce qui correspond pour le cadminm à 56,026, ou à 56.

Note sur la composition du permanganate de potasse, par M. M. MACHUCA (1).

Les expériences de M. Machuca, faites au laboratoire de M. Wurtz, confirment complétement les résultats de M. Mitscherlich en ce qui concerne la composition du permanganate de potasse, et l'auteur pense que les assertions de M. Phipson, sur la non existence de l'acide permanganique reposent sur des erreurs d'analyse.

Il a analysé le permanganate soit en dosant le manganèse et le potassium par les procédés connus, soit en déterminant la quantité de chlore mis en liberté par l'action de l'acide chlorhydrique : tous les nombres obtenus concordent avec ceux auxquels conduit la théorie, en admettant pour le permanganate la formule

$$Mn^2KO^8.$$

Faits pour servir à l'histoire des sels de protoxyde de cérium, par M. C. CZUDNOWICZ (2).

Le sel de cérium qui a servi de point de départ dans ces recherches a a été préparé par la méthode de M. Bunsen, modifiée ainsi qu'il suit : Les cristaux de nitrate céroso-cérique, renfermant en mélange les oxydes de lanthane, de didyme et de magnésium, ont été chauffés avec précaution au bain de sable de 250 à 300°, en les agitant continuellement. Le sel fond d'abord dans son eau de cristallisation, et se décompose ensuite en perdant de l'acide hypoazotique et de l'acide azotique ; il forme alors une masse laiteuse. Quand on voit de l'oxyde brun se déposer au fond de la capsule, on laisse refroidir, et on reprend par beaucoup d'eau chaude et par de l'eau aiguisée d'acide azotique. Il se sépare une grande quantité d'azotate basique céroso-cérique, qu'on purifie par décantation. Les eaux mères sont traitées de la même manière que le sel primitif ; un seul traitement suffit pour leur enlever tout le cérium.

Dans d'autres traitements on a préparé du sulfate basique céroso-cérique selon la méthode de M. Hermann.

Le sel basique céroso-cérique, dissous dans l'acide sulfurique concentré, a été réduit par l'acide sulfureux ou par l'alcool. La solution céroso-cérique laisse cristalliser, comme l'a déjà fait voir M. Rammels-

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 140. Juillet 1860.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 16. 1860. Nos 9 et 10.

Digitized by Google

berg, deux sels différents. Celui en prismes hexagonaux renferme $3(CeO,SO^3) + Ce^2O^3,3SO^3 + 18Aq$.

Sulfate céreux. — On attribue à ce sel diverses formules. D'après l'auteur, il existe deux sulfates céreux, dont l'un, $CeO,SO^3 + 3Aq$, se dépose en prismes hexagonaux entre-croisés, lorsqu'on évapore doucement au bain-marie une solution concentrée, ou encore lorsqu'on abandonne cette solution sur de l'acide sulfurique.

En même temps que ce sel, il cristallise à chaud des prismes réunis en faisceaux du type rhomboïdal oblique, renfermant $CeO,SO^3 + 2Aq$, et qui deviennent rapidement blancs et opaques en absorbant de l'eau, lorsqu'ils n'ont pas été très-soigneusement séchés, après évaporation complète de leurs eaux mères au bain-marie. A 100° ils ne perdent pas encore leur eau, qui ne se dégage qu'au rouge naissant.

Sulfates doubles de cérium et de potassium. — Lorsqu'on mélange du sulfate céreux avec un excès de sulfate de potasse, on obtient le sel double, $CeO,SO^3 + KO,SO^3$, sous forme d'un précipité cristallin.

Lorsqu'on mélange les solutions de deux parties de sulfate céreux deshydraté et d'une partie de sulfate de potasse, on obtient à la longue un dépôt cristallin grenu qui renferme $3(CeO,SO^3) + KO,SO^3 + 2Aq$.

En diminuant encore la proportion de sulfate de potasse, on n'a pas obtenu de sel double différent, mais bien une cristallisation du sel précédent.

Sulfate de cérium et de sodium. — Dans toutes les circonstances il s'est produit la combinaison $3(CeO.SO^3) + NaO,SO^3 + 2Aq$, sous forme d'un précipité cristallin blanc, presque insoluble dans l'eau.

Sulfate de cérium et d'ammonium. — Les sulfates de cérium et d'ammonium ne s'unissent que dans une seule proportion, $3(CeO,SO^3) + AzH^4O,SO^3 + 7Aq$; ce sel forme des cristaux du type rhomboïdal oblique, fréquemment aplatis, et qui perdent toute leur eau à 150°.

Platino-cyanure de cérium. — Lorsqu'on mélange équivalents égaux de sulfate céreux et de platino-cyanure de barium, on obtient une solution qui, convenablement traitée, laisse déposer de beaux prismes jaunes de la formule $PtCy + CeCy + 6HO$, inaltérables à l'air, et perdant 3HO lorsqu'on les abandonne sur l'acide sulfurique. Cristallisé dans l'alcool, ce cyanure double est blanc et renferme moins d'eau; il se transforme rapidement par l'humidité dans la combinaison précédente, en devenant jaune.

Digitized by Google

Quelques remarques sur les oxydes du cérium,
par **M. F. M. STAPFF** (1).

La matière première des expériences de l'auteur a été le sulfate double de protoxyde de cérium et de potasse de Mosander, purifié par cristallisation. Ce sel ne se dissout que très-lentement dans l'eau, et la chaleur n'accélère pas beaucoup la dissolution. Il est nécessaire d'aciduler l'eau, si l'on ne veut pas qu'il se dépose des sels basiques.

I. Le premier essai avait pour but de reconnaître si les sels de protoxyde de cérium réduisent le chlorure d'or. L'expérience, lorsqu'elle a été faite avec toutes les précautions nécessaires, a montré que le protoxyde de cérium, en solution, est sans action sur le chlorure d'or, même à chaud et sous l'influence de la lumière. Il en est de même du protoxyde de lanthane. Le protoxyde de didyme seul a donné un léger précipité d'or, dû probablement à quelque cause étrangère.

Le protoxyde de fer peut donc être dosé en présence du protoxyde de cérium et de l'oxyde de lanthane par le poids de l'or réduit.

Le manganèse dissous à l'état de protoxyde ne réduit pas non plus le sel d'or; sa présence est donc aussi sans inconvénient.

II. On a recherché ensuite si le protoxyde de cérium peut être dosé à l'aide d'une liqueur titrée de permanganate de potasse. On a reconnu que le permanganate est immédiatement décoloré par le sel double de cérium, dissous dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; mais après quelque temps il se produit un dégagement de chlore, dû à l'action de l'acide chlorhydrique sur le sel cérique. Immédiatement après sa formation, le chloride cérique se réduit de nouveau en chlorure céreux avec dégagement de chlore. Si alors on ajoute de nouveau du permanganate, celui-ci est décoloré, et ainsi de suite jusqu'à saturation complète de l'acide chlorhydrique libre. A ce moment le permanganate ne réagit plus.

Peut-être cette réduction du perchlorure de cérium (chloride cérique) ne se produirait-elle pas dans des solutions refroidies au moyen de la glace.

III. Une solution du sel double de cérium renfermant une quantité connue de métal ayant été soumise à l'action d'un courant de chlore à la température de la glace et additionnée ensuite d'une solution refroidie de potasse, jusqu'à disparition de l'odeur de chlore et forte réaction alcaline, il s'est produit un volumineux précipité jaune, et pendant l'opération on a remarqué un dégagement sensible de chlore.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 257. 1860. N° 5.

Digitized by Google

Le précipité, filtré et lavé à l'eau glacée, a été introduit dans un matras avec une certaine quantité d'acide chlorhydrique ayant servi à laver le filtre ; il s'est dissous sans dégagement de gaz. Le matras renfermait une lame de cuivre pesée et était rempli d'acide carbonique. On a vu bientôt la solution se décolorer et prendre une teinte verdâtre. On a fait bouillir, puis on a saturé par l'ammoniaque et abandonné le vase bien fermé jusqu'à décoloration complète. La lame de cuivre avait perdu de son poids la quantité nécessaire pour absorber l'oxygène mis en liberté par la réduction de l'oxyde céroso-cérique en protoxyde de cérium. Il résulte de cette expérience qu'un courant de chlore transforme le sel céreux en sel cérique, mais qu'en traitant le sel par la potasse on observe une réduction partielle, et qu'il se précipite de l'hydrate céroso-céreux. La solution chlorhydrique de ce dernier est transformée en chlorure céreux par la lame de cuivre. Ce dernier moyen peut donc être appliqué au dosage du cérium.

Les solutions de peroxyde de cérium sont réduites par l'ébullition seule ; au moyen de la lame de cuivre on a pu constater que cette réduction n'est pas complète.

IV. Ayant préparé l'azotate de cérium et l'ayant soumis à la calcination tantôt en présence de l'air, tantôt dans un courant d'hydrogène, l'auteur a trouvé que dans le premier cas il reste du bioxyde de cérium CeO^2 ou peut-être un oxyde Ce^3O^7, et dans le second cas du protoxyde CeO.

V. Pour séparer l'oxyde de lanthane des oxydes de cérium et de didyme, on a opéré de la manière suivante : Les oxydes, précipités et lavés, ont été dissous dans l'acide azotique, dans un creuset de platine, et la solution, évaporée à consistance sirupeuse, a été additionnée d'une solution saturée de chlorate de potasse, puis d'un poids de potasse caustique égal au poids du chlorate. On a desséché le mélange à une douce chaleur, en le remuant avec une spatule de platine, et on a légèrement calciné; reprise par l'eau, après le refroidissement, la masse s'est partiellement dissoute; mais à la longue il s'est déposé dans la solution, soit par l'ébullition, soit à la température ordinaire, une poudre blanc jaunâtre, et la liqueur n'a plus renfermé trace des oxydes des métaux de la cérite. Le précipité, réuni au résidu insoluble dans l'eau, a été lavé à l'eau bouillante, séché à 150° et mis en digestion avec de l'acide azotique étendu de dix fois son volume d'eau, à une température de 30 à 40°. Après un jour l'acide a été décanté et renouvelé. Les liqueurs azotiques réunies et concentrées possèdent une couleur jaune; on les a précipitées par l'ammoniaque et le carbo-

Digitized by Google

nate d'ammoniaque; on a redissous le précipité dans l'acide azotique, et après une nouvelle précipitation on a séché, calciné et pesé. On a eu ainsi le poids de l'oxyde de lanthane.

Le résidu du traitement par l'acide azotique a été séché à 150° ; il ressemble au précipité de sesquioxyde de fer. On l'a calciné dans une atmosphère d'hydrogène et on l'a pesé. Son poids représente celui des protoxydes de cérium et de didyme.

VI. Il est facile de décomposer les acides de manganèse de manière à les transformer en hydrate de peroxyde; ce dernier est soluble dans l'acide azotique étendu. Mais séché à 160° environ, il devient presque absolument insoluble. On pouvait espérer trouver dans cette dernière propriété un moyen de séparer le lanthane du manganèse et du cérium. En opérant comme dans l'essai précédent, l'auteur a reconnu, au contraire, qu'en présence du bioxyde de manganèse l'oxyde céroso-cérique se dissout dans l'acide azotique étendu en même temps que l'oxyde de lanthane. Cette réaction fournit donc un moyen de séparer le manganèse du cérium et du lanthane.

Dans le cours de ses recherches, l'auteur a remarqué que le protoxyde de cérium est entièrement précipité par l'ammoniaque caustique; le précipité se dissout partiellement dans les sels ammoniacaux, et complétement dans une solution saturée d'oxalate d'ammoniaque. Les solutions étendues du même sel ne dissolvent pas le protoxyde de cérium.

L'oxyde de lanthane, au contraire, n'est que très-imparfaitement précipité par l'ammoniaque : la liqueur se couvre d'une pellicule qui tombe au fond du vase et est remplacée par une autre, comme dans la solution de chaux. La chaleur accélère cette précipitation. Lorsque l'ammoniaque est mélangée de carbonate, la précipitation est immédiate et presque complète. Le bicarbonate d'ammoniaque redissout le précipité. L'oxalate d'ammoniaque en solution étendue est le meilleur précipitant du lanthane.

Lorsqu'on lave le précipité des oxydes de la cérite, l'eau de lavage passe trouble dès qu'elle n'est plus alcaline; il faut l'additionner d'ammoniaque ou d'un sel ammoniacal.

Lorsqu'on lave des sels basiques des mêmes oxydes, il faut de même aciduler légèrement la liqueur ou y ajouter une petite quantité d'un sel ammoniacal.

Digitized by Google

Faits pour servir à l'histoire des sels de lanthane,
par M. C. CZUDNOWICZ (1).

Le mélange de magnésie avec les oxydes de lanthane et de didyme, mélange obtenu en traitant la cérite par le procédé de M. Bunsen (2), a été dissous par l'acide azotique, et la solution a été additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque et précipitée par le carbonate d'ammoniaque; on a séparé par filtration les carbonates précipités, on les a redissous à trois ou quatre reprises. Ces traitements ont eu pour but la séparation de la magnésie, qui est restée dans les eaux mères des précipités. Enfin on a précipité la solution azotique par l'oxalate d'ammoniaqne en présence du chlorhydrate d'ammoniaque. L'oxyde obtenu par calcination de l'oxalate ne renfermait ni magnésie ni trace de cérium, ainsi qu'on s'en est assuré en dissolvant l'oxyde dans l'acide azotique, en calcinant l'azotate, en reprenant par l'acide azotique faible et en précipitant par la soude; les oxydes précipités ne se sont pas colorés, même après une longue exposition à l'air.

Les oxydes de lanthane et de didyme ont été séparés à l'aide de la méthode de Mosander, fondée, comme on sait, sur la différence de solubilité des sulfates.

Le *sulfate de lanthane* cristallise, par évaporation lente, en belles aiguilles rayonnées ayant une teinte légère de couleur améthyste. Ce sel est inaltérable à l'air et renferme $LaO,SO^3 + 3Aq$.

L'oxyde obtenu par la précipitation de ce sel avait une teinte brunâtre, provenant probablement du mélange d'une petite quantité de sesquioxyde de didyme.

Platino-cyanure de lanthane. — Il ne suffit pas, pour obtenir ce sel pur, de mélanger quantités équivalentes de sulfate de lanthane et de platino-cyanure de barium, parce que le sulfate de baryte entraîne avec lui de l'oxyde de lanthane. On fait bien d'ajouter un excès de sulfate de lanthane, d'évaporer à sec, après filtration du sulfate de baryte, et de reprendre par l'alcool, qui ne dissout pas l'excès de sulfate de lanthane. La solution alcoolique évaporée laisse un résidu qui, repris par l'eau, cristallise en beaux prismes rhomboïdaux jaune orange, qui renferment $PtCy + LaCy + 6HO$.

Ce sel perd 3HO sur l'acide sulfurique.

L'*oxalate de lanthane* constitue une poudre blanche cristalline, inso-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 31. 1860. Nos 9 et 10.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CV, p. 40, et *Annales de Chimie et de Physique* [3], T. LII, p. 498.

Digitized by Google

luble dans l'eau, difficilement soluble dans les acides. Il retient avec opiniâtreté une petite quantité d'ammoniaque lorsqu'on l'a préparé à l'aide de l'oxalate d'ammoniaque. Séché à l'air, il a pour formule $LaO,C^2O^3 + 3HO$.

Succinate de lanthane. — Lorsqu'on mélange du succinate d'ammoniaque avec du sulfate de lanthane, il se produit un précipité grenu, très-peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans le succinate d'ammoniaque. Séché à l'air, il renferme $2LaO,C^8H^4O^6 + 3HO$. Il se présente au microscope comme formé de fines aiguilles souvent groupées en étoiles. Il perd lentement son eau à 150° et supporte une température de 200° sans se décomposer.

Le *tartrate de lanthane*, $2LaO,C^8H^4O^{10} + 6HO$, forme un précipité volumineux et amorphe lorsqu'on mélange du tartrate neutre d'ammoniaque avec du sulfate de lanthane. Les acides et le tartrate d'ammoniaque le dissolvent facilement. Il perd toute son eau à 100°.

Le *citrate de lanthane*, d'abord amorphe, devient cristallin à la longue; il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans le citrate d'ammoniaque. Desséché à 100°, il renferme $3LaO,C^{12}H^5O^{11} + 5Aq$, et desséché seulement à l'air, il contient 7 équivalents d'eau.

Le *benzoate de lanthane*, $LaO,C^{14}H^5O^3 + 2HO$, est cristallin et grenu, soluble dans un excès de sulfate de lanthane, mais non dans le benzoate d'ammoniaque. Il perd son eau à 100°.

L'*hippurate de lanthane*, $LaO,C^{18}H^8AzO^5 + 3HO$, est cristallin et soluble dans le sulfate de lanthane et dans les acides, mais peu soluble dans l'eau et dans l'hippurate d'ammoniaque. Au microscope il se présente en belles aiguilles.

L'*acétate de lanthane*, $LaO,C^4H^3O^3 + 2HO$, peut être obtenu en dissolvant le carbonate de lanthane dans l'acide acétique. Il cristallise en aiguilles incolores. Il commence déjà à se décomposer vers 120°, et à une température plus élevée il se transforme en une masse visqueuse qui se boursoufle.

Sur les iodosulfures de bismuth et d'antimoine, par M. R. SCHNEIDER (1).

Dans la préparation de l'iodure de bismuth d'après la méthode de M. Schneider, il reste après l'opération dans le fond du matras un résidu cristallin renfermant du soufre, de l'iode et du bismuth. C'est un mélange renfermant une petite quantité d'iodure de bismuth et une

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 422. 1860. Nos 7 et 8. — *Monatsberichte der Berliner Akademie*. Février 1860.

Digitized by Google

grande quantité d'un iodosulfure en petites aiguilles brillantes d'un gris d'acier, faciles à isoler par un traitement à l'acide sulfurique faible. Cette combinaison, qui renferme $BiIS^2$, s'obtient facilement en introduisant dans de l'iodure de bismuth fondu autant de sulfure de bismuth que ce corps peut en disssoudre. Elle ressemble beaucoup au sulfure de bismuth et paraît avoir la même forme cristalline. Elle se comporte vis-à-vis des réactifs comme le chlorosulfure de bismuth décrit précédemment par l'auteur.

Dans les mêmes circonstances, l'antimoine donne un iodosulfure $SbIS^2$, d'un vif éclat métallique, d'une couleur brun rouge, transparent et rouge sous le microscope, et donnant une poussière d'un beau rouge cerise.

Sur une nouvelle combinaison du bismuth avec l'iode et avec l'oxygène, par **M. R. SCHNEIDER** (1).

Dans des essais tentés pour obtenir l'iodure de bismuth en gros cristaux, en le chauffant pendant longtemps dans un creuset, on a trouvé sous une couche d'iodure de bismuth cristallisé une masse d'un beau rouge de cuivre formée de lamelles cristallines. Le fond du creuset renfermait une couche mince d'oxyde de bismuth lamelleux.

La substance rouge de cuivre est formée de lamelles rhombiques, altérables à l'air, partiellement volatiles sans altération à l'abri de l'air, et qui contiennent $BiIO^2$.

Cette substance perd son iode lorsqu'on la chauffe fortement à l'air, et se transforme en oxyde de bismuth cristallin. L'eau, les alcalis et les carbonates alcalins étendus ne l'attaquent ni à chaud, ni à froid. La potasse mélangée de sulfhydrate d'ammoniaque la décompose avec dépôt de sulfure de bismuth.

L'acide chlorhydrique la dissout à froid en formant une solution jaune. L'acide azotique la décompose en mettant l'iode en liberté.

Action de l'iode sur le bisulfure d'étain, par **M. R. SCHNEIDER** (2).

Lorsqu'on chauffe lentement, à l'abri de l'air, un mélange de 1 équivalent de bisulfure d'étain (or musif) et de 2 équivalents d'iode, on voit le mélange se liquéfier et donner ensuite un sublimé cristallin de la couleur de l'oxyde de mercure, et renfermant de l'iode, du soufre et de

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 424. 1860. Nos 7 et 8. — *Monatsberichte der Berliner Akademie.* Février 1860.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 419. 1860. Nos 7 et 8. — *Monatsberichte der Berliner Akademie.* Février 1860.

Digitized by Google

l'étain. Il se produit en même temps quelques cristaux de couleur foncée qui paraissent être de l'iodure de soufre. Le sublimé d'iodo-sulfure d'étain se dissout facilement et sans décomposition dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme, et cristallise par évaporation en beaux cristaux de la couleur du bichromate de potasse.

L'eau décompose ces cristaux avec formation d'acide iodhydrique et dépôt de soufre et d'oxyde d'étain.

Ils renferment SnS^2I^2 ou $SnSI,SI$. L'iode dissous dans le sulfure de carbone n'agit pas, même à chaud, sur le bisulfure d'étain.

Sels doubles formés par le cyanure de mercure, par M. NYLANDER (1).

En ajoutant du cyanure de mercure à des solutions de divers azotates, lorsque ces derniers sont en excès par rapport au cyanure, on obtient des cristaux de sels doubles.

On a examiné les suivants :

$$FeO, AzO^5 + 2HgCy + 7HO$$
$$MnO, AzO^5 + 2HgCy + 7HO$$
$$MnO, AzO^5 + HgCy + 5HO$$
$$CoO, AzO^5 + 2HgCy + 7HO$$
$$NiO, AzO^5 + 2HgCy + 7HO$$
$$ZnO, AzO^5 + 2HgCy + 7HO$$
$$CdO, AzO^5 + 2HgCy + 7HO$$
$$CuO, AzO^5 + HgCy + 5HO$$

Ces sels se dissolvent sans décomposition dans l'alcool, mais non dans l'eau. Les alcalis fixes n'en précipitent pas le mercure.

Les azotates de plomb, d'urane et de bismuth n'ont pas donné de sels doubles analogues. Par contre, le cyanure de mercure se combine avec le chlorate de cuivre et avec le molybdate d'ammoniaque pour former deux combinaisons cristallisées, dont la première détone avec autant d'énergie que le fulminate de mercure.

(1) *Oefvers. af Akad. Foerhandl.* p. 281. 1859. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 379. 1860. N° 6.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Analyses de quelques minéraux, par M. C. BERGEMANN (1).

Konite. — En fragments amorphes, gris jaunâtre, contenus dans le basalte, près d'Oberkassel.

Densité 3,804.

Carbonate de fer	33,78
Carbonate de chaux	26,18
Carbonate de magnésie	17,71
Carbonate de manganèse	2,23
Sesquioxyde de fer	16,79
Eau	2,87
	99,56

Nodules contenues dans une amygdaloïde du Menzenberg (Prusse rhénane), gris foncé ou brun, d'une dureté un peu supérieure à celle de la chaux carbonatée, d'une densité de 3,088, solubles dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore, en laissant quelques flocons de silice.

		Oxygène.	
Peroxyde de fer	65,88	21,52	4
Sesquioxyde de manganèse	5,99		
Silice	9,85	5,12	1
Eau	18,35	16,31	3
	100,07		

L'auteur regarde cette substance comme un mélange de sesquioxydes de fer et de manganèse, avec un peu de silice.

Arsénio-sulfure de nickel ferrifère. — Gros fragments à structure lamelleuse, de couleur gris foncé, accompagnant le nickel arsénio-sulfuré cristallisé de la Pfingstwiese, près d'Ems (2).

La dureté et la densité s'accordent avec celles de l'arsénio-sulfure.

Soufre	21,51
Arsenic	33,25
Antimoine	0,61
Nickel	22,78
Cobalt	1,64
Fer	16,64
Cuivre	4,01
	100,44

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 410. 1860. Nos 7 et 8.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 172.

Digitized by Google

Silicates de Frankenstein, près du Gumberg. — Cette substance ressemble à la wagnérite et avait été regardée comme telle. Elle forme un filon blanc, grenu, opaque, de la dureté du feldspath et d'une densité de 3,445.

Les acides l'attaquent très-peu; cependant ils produisent à chaud un léger dégagement d'acide carbonique.

Elle fond au chalumeau en un verre jaunâtre transparent.

Silice	40,58
Chaux	30,62
Magnésie	7,10
Alumine	10,15
Protoxyde de fer	0,40
Soude	1,63
Acide phosphorique	1,43
Protoxyde de manganèse	0,13
Eau et acide carbonique	2,04
	100,08

D'après cette analyse et d'après les caractères extérieurs, ce minéral paraît être un simple mélange.

Triplite de Peilau, près Reichenbach. — Ressemblant à la triplite de Limoges, mais présentant un éclat moindre et des clivages faciles rhomboïdaux. Dureté de la chaux fluatée. Densité 3,617.

Acide phosphorique	32,76
Protoxyde de fer	31,72
Protoxyde de manganèse	30,83
Peroxyde de fer	1,55
Chaux	1,19
Magnésie	0,32
Soude (avec trace de lithine)	0,41
Silice	0,23
Perte au feu	1,28
	100,29

Ces nombres, en ne tenant compte que de l'acide phosphorique et des protoxydes de fer et de manganèse, s'accordent avec la formule proposée par Berzelius.

$$4MO,PO^5 + 4FeO,PO^5$$

Digitized by Google

Analyse du chrysotile et de la serpentine de Sala,
par **M. C. W. HULTMARK** (1).

Moyennes de deux analyses des substances séchées à 100° :

	Chrysotile.	Serpentine.
Silice	41,03	41,02
Alumine	1,43	1,83
Protoxyde de fer	1,25	1,81
Magnésie	42,31	42,21
Protoxyde de manganèse	trace	trace
Eau	13,72	12,91
Acide carbonique	trace	0,48
	99,74	100,26

Ces analyses démontrent l'identité du chrysotile et de la serpentine.

Notes sur le caméléon organico-minéral des argiles tertiaires du Pref-oum-Theboul, près de la Calle (Algérie),
par **M. S. FOURNET** (2).

La montagne d'Oum-Theboul présente, entre ses grès supérieurs et ses calcaires inférieurs, un dépôt d'argile d'environ 55 mètres de puissance.

La couleur de cette argile est le gris pur, mais le grillage change cette teinte de façon qu'elle tourne à la nuance café clair, en même temps qu'il se dégage une odeur sulfureuse. Çà et là des taches rouges, dues à la formation du peroxyde de fer aux dépens des pyrites, se développent par suite de cette opération.

La matière grise de cette argile contient un principe colorant soluble dans les acides, dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il joue le rôle de base avec les acides et celui d'acide avec les alcalis, auxquels il s'unit en formant des composés peu solubles; il prend, en présence des divers réactifs, des teintes variées dont la couleur dépend en partie de la manière dont le principe colorant a été dégagé de la gangue. Au milieu des diverses mutations que ces teintes subissent, on remarque deux termes plus fixes que les autres, l'orangé brun et le vert, autour desquels se groupent le jaune, le rose et le bleu, plus fugaces et plus accidentels.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 378. 1860. N° 6. — *Oefvers. af Akad. Foerhandl.* 1859, p. 282.

(2) *Comptes rendus*, T. L, p. 1175 et T. LI, p. 39, 79 et 112. Juin et juillet 1860.

Digitized by Google

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur le dosage du phosphore dans le fer et dans les minerais de fer à l'aide du molybdate d'ammoniaque, par **M. V. EGGERTZ** (1).

D'après l'auteur, le précipité que produit le molybdate d'ammoniaque dans les solutions d'acide phosphorique présente une composition constante, pourvu qu'on opère avec les précautions voulues et qu'on ne dessèche pas le précipité à une température trop élevée.

Séché à 95°, il renferme :

Acide molybdique	91,28
Acide phosphorique	3,74
Oxyde d'ammonium	3,31
Eau	1,32
	99,65

Ces nombres sont calculés d'après la formule (d'ailleurs très-peu probable) :

$$5AzH^4O,2PO^5 + 5(HO,10MoO^3).$$

Ce sel perd la moitié de son eau lorsqu'on le sèche à 140°. Il est complétement amorphe; il se dissout dans 10,000 parties d'eau à 16°, dans 6,600 parties d'eau renfermant 1 % en volume d'acide azotique; dans 620 parties d'alcool de 0,80 de densité; à 50°, dans 190 parties d'acide azotique de 1,2 de densité; à 100°, dans 5 parties d'acide sulfurique concentré et dans 3 parties d'ammoniaque de 0,95 de densité. L'addition d'une certaine quantité du précipitant diminue la solubilité.

La solution de molybdate d'ammoniaque doit être préparée de la manière suivante : Le sulfure de molybdène en poudre fine est grillé complétement dans une moufle, à une basse température; le résidu est repris par l'ammoniaque; la liqueur est filtrée, évaporée, et le résidu est légèrement calciné, puis mis pendant plusieurs jours en digestion avec de l'acide azotique, à la température du bain-marie.

Après ce traitement, le résidu est dissous dans 4 parties d'ammoniaque; la solution est rapidement filtrée et versée dans 15 parties d'acide azotique de 1,2 de densité. La liqueur devient jaune et laisse déposer peu à peu un précipité jaune de phospho-molybdate (formé par l'acide phosphorique contenu dans le minerai); ensuite elle devient incolore et n'abandonne pas de précipité blanc lorsqu'on la chauffe à 40°, mais

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 496. 1860. Nos 7 et 8.

Digitized by Google

bien lorsqu'elle est portée à une température plus élevée. C'est cette solution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide azotique qu'on emploie pour le dosage de l'acide phosphorique. Lorsque les quantités d'acide phosphorique sont très-faibles, il faut employer une quantité de liqueur molybdique au moins égale à la moitié du volume du liquide à examiner.

Les solutions azotiques et chlorhydriques de potasse, de soude, de magnésie, de chaux, d'alumine, de silice gélatineuse, de fer, de manganèse, de titane, de vanadium, de chrome, de cuivre, d'antimoine et d'acide arsénique ne précipitent pas la solution molybdique à 40°. A une température plus élevée, l'acide arsénique y produit un précipité qui, à 100°, se dépose assez rapidement.

Certains corps organiques, comme l'acide tartrique, empêchent entièrement la formation du précipité phospho-molybdique.

Pour doser le phosphore dans la fonte, dans le fer ou dans l'acier, on dissout lentement 1 gramme de la matière réduite en poudre fine dans l'acide azotique de 1,2 de densité; on évapore à siccité; on humecte le résidu avec une petite quantité d'eau régale; on ajoute 4 centimètres cubes d'eau; on filtre et on lave jusqu'à ce qu'on ait 15 centimètres cubes de liqueur.

A cette liqueur on ajoute 12cc,5 de solution molybdique; on agite et on abandonne pendant 2 à 3 heures à une température de 40°, en agitant de temps à autre et en augmentant la dose de solution molybdique si le précipité ne s'est pas produit après la première heure.

Le précipité est recueilli et lavé sur un filtre taré, et séché à 95°, puis pesé, ou bien encore mesuré dans un tube gradué.

La liqueur filtrée renferme encore une très-petite quantité d'acide phosphorique qu'on peut doser, après évaporation, par un traitement convenable.

Quelquefois la dissolution du fer dans l'acide azotique est difficile; on emploie alors l'eau régale, quoique l'auteur pense que dans ce cas il peut y avoir perte de phosphore à l'état d'hydrogène phosphoré.

Notes analytiques, par **M. A. MUELLER** (1).

I. *Sur la dissolution de la silice gélatineuse par le carbonate de soude.* — Lorsqu'on doit extraire la silice gélatineuse d'un mélange à l'aide de la soude, il est facile de saisir le moment où cette dissolution est terminée en ajoutant à la liqueur une certaine quantité de sel ammoniac.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 118. 1860. Nos 9 et 10.

Digitized by Google

Lorsque la liqueur ne se trouble plus, elle n'a plus dissous de silice.

II. *Incinérations à l'aide du peroxyde de fer.* — Ce mode d'incinération, qui a été recommandé par M. Gräger (1), peut être avantageusement mis en pratique de la manière suivante : La substance à incinérer est imprégnée d'une quantité d'azotate de peroxyde de fer suffisante pour que les cendres renferment de 20 à 40 % d'oxyde de fer. Après dessiccation complète, il est avantageux, pour certaines substances, de faire la combustion par en haut. L'auteur pense que par l'addition simultanée d'azotate de fer et de soude on peut retenir dans les cendres tout le soufre et tout le phosphore.

III. *Dosage de l'acide azotique dans le salpêtre brut.* — Ce dosage peut se faire en transformant le salpêtre en chlorure de potassium par l'action de l'acide chlorhydrique à chaud, prolongée assez pour que les vapeurs n'agissent plus sur le papier ozonométrique.

Le chlorure est pesé après calcination ; il doit être parfaitement neutre.

IV. *Coloration du curcuma par l'acide molybdique.* — Le molybdate d'ammoniaque, dissous dans l'acide chlorhydrique, colore le papier de curcuma en brun rouge, comme l'acide borique ; cependant la nuance du brun est différente.

V. *Sur la distillation de l'acide sulfurique concentré.* — Cette distillation se fait facilement dans une cornue de verre, en plaçant la cornue dans une marmite et en l'entourant de tournure de fonte, à l'exception de la partie inférieure, où le fond de la cornue est soutenu par un anneau de tôle, et se trouve ainsi dans un bain d'air.

Note sur la solubilité des carbonate, sulfate et phosphate de chaux dans les sels ammoniacaux, par **M. CH. MÈNE** (2).

Si l'on prend une dissolution de chlorure de calcium et qu'on la précipite par du carbonate de potasse ou de soude, on obtient un précipité volumineux de carbonate de chaux ; si l'on y ajoute alors une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, ce précipité se redissout immédiatement. Dans le cas inverse, c'est-à-dire lorsqu'un sel de chaux se trouve en présence d'un sel ammoniacal, il n'y a pas de précipité par le carbonate de soude (3) ; par l'ébullition le précipité ne se forme pas.

(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 558.

(2) *Comptes rendus*, T. LI, p. 180. Juillet 1860.

(3) Ce fait est inexact. Du chlorure de calcium additionné d'un excès de sel ammoniac donne immédiatement un précipité avec le carbonate de soude.

A. W.

Digitized by Google

Dans les mêmes circonstances le sulfate et le phosphate de chaux se dissolvent. La réaction réussit aussi bien avec le sulfate d'ammoniaque qu'avec le chlorhydrate ; elle n'a pas lieu avec le carbonate et le phosphate d'ammoniaque. Les carbonates de soude et de potasse mis en excès sur le carbonate de chaux le dissolvent, tandis que les bicarbonates le laissent intact.

Un morceau de craie placé dans l'eau distillée avec du sel ammoniac pendant quelques instants s'y dissout en partie, car la liqueur claire précipite abondamment par l'oxalate d'ammoniaque. Un os que l'on met à digérer dans une grande quantité de sel ammoniac s'y ramollit comme dans une solution acide. Dès lors, quand une eau ne sera pas acide et qu'elle contiendra un sel ammoniacal, il ne faudra attribuer l'existence du carbonate de chaux dans cette liqueur qu'à la présence du sel ammoniacal et non pas à celle de l'acide carbonique formant un bicarbonate alcalin, puisque les bicarbonates ne dissolvent pas le bicarbonate de chaux.

CHIMIE ORGANIQUE

Action de l'amalgame de sodium sur un mélange d'iodure d'éthyle et le sulfure de carbone, par **MM. C. LOEWIG et M. SCHOLZ** (1).

L'amalgame de sodium, qu'on prépare facilement en ajoutant du sodium par petites portions à du mercure, et qu'on peut obtenir cristallisé par fusion en beaux prismes, se prête dans la plupart des cas beaucoup mieux que le sodium pur à l'étude de l'action de ce dernier corps sur les composés organiques. Le plus souvent le mercure n'agit qu'en divisant le sodium et en augmentant sa surface.

Les cristaux d'amalgame s'oxydent très-peu à l'air. Ils sont faciles à réduire en poudre. A cet état, ils agissent déjà à la température ordinaire sur l'iodure d'éthyle, en donnant lieu à un dégagement d'éthyle avec production d'iodure de sodium sans trace d'iodure de mercure. On obtient aussi très-facilement, à l'aide de l'amalgame de sodium, les radicaux mixtes méthyle-éthyle, éthyle-amyle, etc.

Lorsqu'on verse sur une certaine portion d'amalgame de sodium réduit en poudre un mélange de 1 partie de sulfure de carbone et

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 441. 1860. Nos 7 et 8.

Digitized by Google

de 2 parties d'iodure d'éthyle en quantité suffisante pour recouvrir l'amalgame, et qu'on agite le ballon après l'avoir bouché, il se produit une coloration jaune, et en même temps le mélange s'échauffe beaucoup. On refroidit de temps à autre en plongeant le vase dans l'eau, et on condense les vapeurs qui se dégagent à l'aide d'un réfrigérant qui les fait refluer dans le ballon.

Quand l'amalgame est entièrement dépouillé de sodium, on fait écouler le mercure et on agite à plusieurs reprises la masse qui reste dans le matras avec de l'éther. Ce dernier dissout la combinaison formée, ainsi que le sulfure de carbone et l'iodure d'éthyle en excès. Le résidu se compose d'iodure de sodium, de sulfure de sodium et d'une petite quantité de sulfocarbonate de sulfure de sodium.

La solution éthérée, mélangée d'une petite quantité d'eau, est distillée au bain-marie pour chasser l'éther, l'iodure d'éthyle et le sulfure de carbone. Après refroidissement, le corps nouveau se rassemble sous l'eau, sous forme d'une huile jaune, d'une odeur alliacée pénétrante.

En soumettant ce produit à la distillation fractionnée, on le partage en plusieurs portions, dont l'une bout entre 50 et 60°, et possède l'odeur du mercaptan, ainsi que la propriété de se combiner avec l'oxyde de mercure en formant une masse blanche butyreuse. La seconde portion, qui bout à 188°, après plusieurs distillations, mais qui se décompose partiellement, possède une composition représentée par la formule :

$$C^6H^5S^3$$

et se forme en vertu de l'équation :

$$C^4H^5I + C^2S^4 + 2Na = C^6H^5S^3 + NaI + NaS.$$

C'est un liquide jaune de soufre, très-fluide, très-réfringent, d'une densité de 1,012 à 15°. Son odeur est fort désagréable, et son goût douçâtre et analogue à celui de l'anis. Il est insoluble dans l'eau, mais miscible en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

L'acide azotique fumant l'attaque avec violence et peut même l'enflammer. Le chlore, le brome et le chlorure de chaux agissent énergiquement sur lui. Le sodium et les solutions de potasse, de sulfure de potassium et de sulfhydrate d'ammoniaque, de même que la plupart des sels métalliques, sont sans action.

Lorsqu'on mélange sa solution alcoolique avec une solution également alcoolique de bichlorure de mercure, on obtient un précipité blanc, soluble à chaud dans l'alcool, mais se déposant par le refroidis-

Digitized by Google

sement. C'est une combinaison du corps $C^6H^5S^3$ avec 6 équivalents de bichlorure de mercure, ou bien, suivant les auteurs :

$$C^6H^5Cl^3 + 3HgS + 3HgCl$$

Provisoirement, MM. Löwig et Scholz désignent le nouveau corps qu'ils ont obtenu par le nom de *trisulfure d'allyle*, tout en réservant à des études postérieures son classement définitif dans telle ou telle série des composés organiques.

Action de l'amalgame de sodium sur le sulfure de carbone,
par **MM. C. LOEWIG et M. HERMANN** (1).

Si l'on agite l'amalgame pâteux de sodium avec un excès de sulfure de carbone, on remarque bientôt une augmentation considérable du volume de l'amalgame et un vif dégagement de chaleur qui oblige à refroidir le vase où se produit la réaction. Il ne se dégage pas de gaz permanent. Peu à peu l'amalgame diminue de volume et devient entièrement liquide. Après refroidissement, on agite le mélange avec de l'alcool, et on décante la liqueur noire pour la séparer du mercure. Par le repos, cette liqueur laisse déposer une poudre noire formée de protosulfure de mercure; mais, même après filtration, elle renferme encore du mercure, qui se dépose à la longue sous forme d'un miroir métallique.

Lorsqu'on distille la solution au bain-marie, pour chasser l'alcool et l'excès de sulfure de carbone, il reste une masse amorphe presque noire, soluble dans l'eau et dans l'alcool et communiquant à ces dissolvants une couleur brun foncé. Cette masse renferme du sodium, du carbone et du soufre dans des rapports qui ne paraissent pas encore suffisamment établis, et que les auteurs représentent par la formule C^8NaS^3.

La solution aqueuse de ce corps colore la peau en brun foncé; elle donne avec l'azotate d'argent un précipité brun clair ; avec les sels de cuivre un précipité brun ; avec les sels de plomb un précipité noir dont la composition correspond à celle de la combinaison de sodium. Lorsqu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique étendu, il y a dégagement d'hydrogène sulfuré et production d'un précipité brun noir. Si c'est au contraire la solution noire qu'on verse dans de l'acide chlorhydrique très-étendu, en agitant continuellement, il se forme un précipité noir, amorphe, sans dégagement de gaz. Ce précipité constitue la combinaison hydrogénée C^8HS^3. Quand la solution est abandonnée à elle-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 428. 1860, Nos 7 et 8.

Digitized by Google

même, pendant plusieurs semaines, dans un vase bien clos qu'elle remplit entièrement, elle laisse déposer une masse noire, et la liqueur renferme une combinaison moins riche en soufre, dont les auteurs expriment la composition par la formule :

$$C^{10}NaS^5,$$

et qui peut être transformée par double décomposition dans les combinaisons d'argent et de cuivre correspondantes.

La substance déposée dans la solution alcoolique renferme

$$C^8NaS^2.$$

Les auteurs n'attachent à ces formules qu'une valeur relative, et nous croyons qu'ils font bien. Les conclusions positives qu'ils pensent pouvoir tirer des faits indiqués plus haut sont :

1° Que l'amalgame de sodium réagit sur le sulfure de carbone en formant des carbures de soufre élevés appartenant au groupe des acides du soufre;

2° Que le mercure de l'amalgame prend part à la réaction en désulfurant le sulfure de carbone.

Action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique, par M. C. LOEWIG (1).

On sait que le sodium agit sur l'éther oxalique, en présence de l'eau, et qu'il y a dégagement d'oxyde de carbone et formation d'éther carbonique. Le mélange se colore bientôt fortement en brun, et il se produit un acide que l'on a désigné sous le nom d'acide myrinique.

Si l'on remplace le sodium par son amalgame pulvérisé, la réaction est toute différente. Il se dépose immédiatement un sel blanc, qui n'est autre chose que de l'oxalate de soude ; il ne se dégage que peu de bulles d'oxyde de carbone, et il ne se produit pas trace d'éther carbonique. Si l'on a soin de refroidir le vase, la masse se colore à peine. Reprise par l'eau, elle fournit une solution incolore, qui, agitée avec l'éther, abandonne à ce dernier un corps neutre d'un goût âcre et formant, après évaporation de l'éther, un liquide incolore sirupeux. Il s'en sépare après un ou deux jours de beaux cristaux blancs, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et présentant la même saveur âcre que le liquide huileux. Leur composition est exprimée par la formule brute $C^4H^3O^3$.

L'eau de baryte et le sous-acétate de plomb n'agissent pas à froid

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 455. 1860. N°s 7 et 8.

Digitized by Google

sur la solution aqueuse de ces cristaux. A chaud, il se forme un précipité blanc qui ne renferme pas d'acide oxalique.

L'auteur s'occupe de l'étude de ce corps intéressant.

Sur les propriétés et sur la composition de l'oxalate de cuivre,
par **M. J. LOEWE** (1).

L'acide oxalique, en léger excès, précipite complétement une solution de sulfate de cuivre ; l'oxalate de cuivre ne se dépose qu'après un certain temps, et il passe facilement à travers le filtre, si l'on n'a pas soin de prendre celui-ci double. La liqueur convenablement filtrée ne renferme plus trace de cuivre.

Le sel, séché entre des doubles de papier joseph, constitue une poudre fine d'un bleu verdâtre clair ; il est insoluble dans l'acide oxalique et dans les acides chlorhydrique et azotique étendus. L'ammoniaque caustique le dissout en donnant une liqueur bleue qui abandonne à la longue des prismes bleu clair.

On ne l'obtient pas anhydre, même en le chauffant à 120°; à une température plus élevée, il commence à se décomposer; séché dans du papier à filtrer et à l'air, il a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule :

$$2(CuO,C^2O^3) + HO$$

Sur quelques dérivés des carbures d'hydrogène C^nH^n,
par **M. F. GUTHRIE** (2).

Action du sous-chlorure de soufre sur l'amylène. — Lorsqu'on ajoute de l'amylène goutte à goutte à du sous-chlorure de soufre, il y a combinaison immédiate avec production de chaleur et sans dégagement de gaz. Pendant cette opération, il est nécessaire de refroidir le chlorure de soufre; le mélange est ensuite exposé pendant quelques heures à la chaleur du bain-marie de manière à chasser l'excès d'amylène. On obtient ainsi un liquide un peu plus foncé que le sous-chlorure, qui s'est combiné à un poids sensiblement égal d'amylène. Le produit obtenu ne se trouble en aucune façon au contact de l'eau, preuve qu'il ne renferme pas un excès de sous-chlorure de soufre. On l'a dissous dans l'éther; on a fait digérer la solution éthérée avec du charbon animal et on a chassé l'éther au bain-marie.

(1) *Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt am Mein.* 1858-1859. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 425. Nos 7 et 8.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 266. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Mars 1860.

Digitized by Google

La substance ainsi purifiée a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule $C^{10}H^{10}S^2Cl$; elle a reçu le nom de *disulfochloride d'amylène*. C'est un liquide limpide d'une couleur jaune clair, d'une consistance sirupeuse, soluble en toutes proportions dans l'éther. Il se dissout aussi dans l'alcool concentré, surtout à chaud, mais il est entièrement insoluble dans l'eau. Il possède une saveur d'abord fade, puis mordante et amère. Son odeur est faible, mais devient très-désagréable lorsqu'il est exposé à l'air. Sa densité est de 1,149 à 12°.

Il n'est point volatil sans décomposition. Lorsqu'on le chauffe, il laisse un résidu noir et dégage de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré.

L'éthylène n'est point absorbé par le sous-chlorure de soufre entre 0° et 100° et à la pression ordinaire (1).

Action du chloride de soufre (chlorure rouge) sur l'amylène. — Le chlorure de soufre rouge réagit sur l'amylène avec une extrême énergie et s'y combine dans la proportion de 2 atomes de SCl pour 1 atome d'amylène $C^{10}H^{10}$ et presque sans dégagement de gaz. Pour modérer la réaction, il est nécessaire de refroidir le chlorure à 0° et d'y faire arriver l'amylène goutte à goutte par un tube muni d'un entonnoir à robinet. Le produit de la réaction, purifié par l'éther et le charbon animal, comme on vient de l'indiquer, constitue le *dichlorosulfide d'amylène* $C^{10}H^{10}S^2Cl^2$.

C'est un liquide d'une densité de 1,138 à 14°, ressemblant au disulfochloride, mais d'une couleur encore plus foncée et d'une odeur plus pénétrante. Il se dissout dans l'éther et dans l'alcool chaud. Il n'est point volatil sans décomposition ; la potasse alcoolique le dédouble en donnant entre autres produits du chlorure de *fusyle* $C^{10}H^9Cl$.

Action du chloride de soufre sur l'éthylène. — On dirige un courant d'éthylène bulle à bulle dans un tube laveur à boules refroidi et renfermant du chlorure de soufre rouge. L'absorption du gaz a lieu avec dégagement de chaleur ; mais elle n'est point complète et il est nécessaire de faire passer le gaz pendant 12 heures pour saturer 60 à 100 grammes de chlorure de soufre. Lorsque la réaction est terminée, la couleur rouge de ce produit a passé au jaune. Pour achever la combinaison, on porte le tube à 100° et on fait passer encore le courant d'éthylène pendant 1 à 2 heures. Le liquide qu'on obtient ainsi est débarrassé de l'excès de chlorure de soufre par des lavages à l'eau et purifié ensuite

(1) L'auteur annonce à la fin de son mémoire qu'il est néanmoins parvenu à combiner le gaz éthylène au sous-chlorure de soufre, de manière à former le composé $C^4H^4S^2Cl$.

Digitized by Google

par dissolution dans l'éther. Il constitue le *dichlorosulfide d'éthylène* $C^4H^4S^2Cl^2$. Son odeur est piquante et analogue à celle de l'essence de moutarde, sa saveur astringente; sa vapeur irrite fortement les muqueuses et détruit l'épiderme. Le liquide lui-même possède des propriétés vésicantes. Il n'est point volatil sans décomposition. Sa densité est de 1,408 à 13°.

On peut envisager les combinaisons précédemment décrites comme offrant une constitution analogue à celle du chlorure d'éthylène ou d'amylène, si l'on admet que le groupe SCl est capable de jouer le rôle de radical monoatomique (1). Les formules suivantes représentent cette manière de voir :

Disulfochloride d'amylène $C^{10}H^{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\S\end{matrix}\right.$

Dichlorosulfide d'amylène $C^{10}H^{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\SCl\end{matrix}\right.$

Dichlorosulfide d'éthylène $C^4H^4\left\{\begin{matrix}SCl\\SCl\end{matrix}\right.$

La manière dont le chlorure de soufre rouge se comporte avec l'éthylène et l'amylène semble indiquer que ce chlorure est en réalité un composé bien défini et ne constitue point une solution de chlore dans le sous-chlorure. Car s'il renfermait du chlore en solution, celui-ci formerait sans doute du chlorure d'éthylène avec l'éthylène.

Action de l'ammoniaque sur le disulfochloride d'amylène. — Lorsqu'on

(1) SCl^2 correspondant à SO^2 étant diatomique, il en résulte en effet que $SCl^2 — Cl$, c'est-à-dire SCl, doit être monoatomique. Nous ferons remarquer néanmoins que l'on peut envisager la constitution de ces composés d'une autre manière en supposant qu'ils renferment le groupe diatomique sulfure d'éthylène $(C^4H^4S^2)''$ et sulfure d'amylène $(C^{10}H^{10}S^2)''$ correspondant à l'oxyde. Ces groupes, en se combinant à 2 atomes de chlore, forment les deux chlorures suivants :

Dichlorure de sulféthylène $(C^4H^4S^2)''Cl^2$
Dichlorure de sulfamylène $(C^4H^{10}S^2)''Cl^2$

Quant au chlorure $C^{10}H^{10}S^2Cl$, nous doublons son équivalent et nous représentons sa constitution par la formule :

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{10}S^2\\C^{10}H^{10}S^2\end{matrix}\right\}''Cl^2$$

On sait que 2 molécules d'oxyde d'éthylène peuvent se réunir pour se combiner à 1 molécule d'eau. Il n'est donc pas extraordinaire que 2 molécules de sulfure d'amylène se réunissent pour se combiner à 2 atomes de chlore. Si cette manière de voir est exacte, on doit représenter la constitution de l'oxyde de disulfamylène et celle de l'hydrate d'oxyde de disulfamylène par la formule :

Oxyde de disulfamylène $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{10}S^2\\C^{10}H^{10}S^2\end{matrix}\right\}''O^2$

Hydrate de disulfamylène $\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^{10}H^{10}S^2\\C^{10}H^{10}S^2\end{matrix}\right]''\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$

A. W.

Digitized by Google

dissout le dichlorosulfide d'amylène dans l'alcool et qu'on dirige un courant d'ammoniac non desséché à travers la solution alcoolique chauffée au bain-marie, il se forme du sel ammoniac et il reste en dissolution un corps nouveau, *l'hydrate d'oxyde de disulfamylène* $C^{10}H^{11}S^2O^2 = C^{10}H^{10}S^2O,HO$. Pour obtenir ce dernier corps, on concentre la solution alcoolique et on y ajoute de l'eau. Il se précipite un liquide dense, épais, de couleur orangée, insoluble dans l'eau, soluble dans le sulfure de carbone, l'éther et l'alcool absolu, d'une densité de 1,049 à 8°, non volatil sans décomposition. Ce produit prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^{10}H^{10}S^2Cl + AzH^4O,HO = AzH^4Cl + C^{10}H^{10}S^2O,HO$$

Il se forme aussi par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur le disulfochloride d'amylène :

$$C^{10}H^{10}S^2Cl + KO,HO = C^{10}H^{10}S^2O,HO + KCl$$

Mais lorsqu'on traite ce dernier composé en solution alcoolique par un oxyde anhydre tel que l'oxyde de plomb, il se forme encore, après une ébullition prolongée, du chlorure de plomb, et il reste en dissolution de l'oxyde de disulfamylène, $C^{10}H^{10}S^2O$. Ce dernier composé, qu'on obtient par l'évaporation de sa solution alcoolique, se forme en vertu de la réaction suivante :

$$C^{10}H^{10}S^2Cl + PbO = C^{10}H^{10}S^2O + PbCl$$

Il constitue un liquide presque incolore, épais, transparent, doué d'une saveur et d'une odeur nauséeuses, non volatil sans décomposition, insoluble dans l'eau, et d'une densité de 1,054 à 13°.

L'oxyde de disulfamylène prend aussi naissance par la décomposition du disulfochloride d'amylène au moyen de l'éthylate de soude, qui agit dans cette circonstance comme un oxyde anhydre.

Lorsque la décomposition du disulfochloride d'amylène par l'hydrate de potasse se fait en présence d'un excès de potasse et à une température élevée, l'hydrate d'oxyde de disulfamylène d'abord formé disparaît à son tour, et il passe à la distillation un liquide qu'on recueille dans un récipient bien refroidi. Ce liquide se résout par la distillation fractionnée en amylène bouillant à 39° et en d'autres produits, parmi lesquels on a isolé un composé sulfuré bouillant à 112° et présentant la composition du disulfure de fusyle $C^{10}H^9S^2$. Ce corps constitue un liquide incolore, miscible avec l'éther, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, d'une densité de 0,880 à 13°.

Digitized by Google

Sur quelques dérivés des oléfines, par M. GUTHRIE (1).

Après avoir rappelé les composés qu'il a déjà fait connaître, savoir, $C^4H^4Cl^2S^2$ — $C^{10}H^{10}Cl^2S^2$ — $C^{10}H^{10}ClS^2$, M. Guthrie décrit le moyen de préparer une combinaison d'éthylène et de sous-chlorure de soufre, combinaison qu'il nomme disulfochloride de chloréthylène.

Après avoir placé du sous-chlorure de soufre dans une cornue liée à un récipient disposé de façon à faire retomber dans la cornue le produit à mesure qu'il distille, on y fait passer un courant d'éthylène sec. On chauffe en suite le liquide dans une plus petite cornue, jusqu'à ce que la température s'élève à 180° C. Le résidu obtenu alors est lavé d'abord avec de l'eau, puis avec une solution alcaline de soude, et enfin purifié par l'éther. Il correspond à la formule $C^4H^3S^2Cl^2$, et sa formation s'explique par l'équation : $C^4H^4 + 3S^2Cl = C^4H^3S^2Cl^2 + HCl + S^4$. Le disulfochloride de chloréthylène est un liquide transparent, d'une couleur légèrement jaunâtre, d'une saveur douce et d'une odeur poivrée; il n'est pas volatil sans décomposition ; sa densité = 1,599. Traité par le chlore sec jusqu'à ce que l'élévation de température qui se manifeste d'abord ait cessé, et soumis ensuite pendant deux heures à une température de 100° C., il donne un corps qui, après purification, possède la formule $C^4H^2Cl^2,SCl$, et que M. Guthrie nomme chlorosulfide de bichloréthylène. C'est un liquide jaunâtre à odeur suffocante miscible à l'éther, à l'alcool, mais non à l'eau. On peut le distiller dans un courant d'acide carbonique sec; sa densité = 1,225. Un composé identique s'obtient lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans du bisulfure d'éthyle.

Le disulfochloride d'amylène $C^{10}H^{10}S^2Cl$, soumis à l'action du chlore, fournit un corps dont l'analyse conduit à la formule $C^{10}H^7Cl^3,SCl$; c'est le chlorosulfide de terchloramylène, liquide transparent non volatil, d'un jaune pâle, d'une densité = 1,406, et qui ressemble beaucoup au corps $C^4H^2Cl^2,SCl$.

M. Guthrie a également soumis l'amylène à l'action de l'acide nitrique. Un courant d'air chargé de vapeurs d'amylène a été dirigé à travers de l'acide nitrique concentré bouillant; dans le récipient s'est condensé un sublimé gras cristallin. Purifié et cristallisé au moyen de l'éther bouillant, ce corps s'est présenté sous la forme de longs prismes rectangulaires. L'analyse a prouvé que sa composition était celle de l'amylène binitré $C^{10}H^8(AzO^4)^2$. C'est le premier exemple de substitution de l'acide nitrique dans une oléfine. Il est insoluble dans l'eau

(1) *Chemical News*, T. I, p. 141. N° 12. Février 1860.

Digitized by Google

froide ou bouillante, difficilement soluble dans l'alcool froid, mais très-soluble dans l'alcool chaud, soluble dans l'éther et le sulfure de carbone; chauffé dans un tube, il se décompose avec explosion ; à l'air, il brûle avec une flamme livide.

M. Odling fait remarquer les relations que les produits de M. Guthrie possèdent avec la série des composés du mercaptan.

$C^{10}H^{10}Cl^2S^2$	et $C^4H^4Cl^2S^2$	sont analogues à	$C^4H^6S^2$	(mercaptan);
$C^{10}H^7Cl^4S$	et $C^4H^2Cl^3S$	»	C^4H^5S	(sulfure d'éthyle);
$C^{10}H^{10}ClS^2$	et $C^4H^3Cl^2S^2$	»	$C^4H^5S^2$	(bisulfure d'éthyle).

Sur la réaction du chlorure de soufre rouge sur l'éthylène, par **M. A. NIEMANN** (1).

L'auteur a constaté, comme M. Guthrie, que le gaz oléfiant est abondamment absorbé par le chlorure de soufre rouge, et qu'il se forme dans cette réaction un liquide moins coloré que le chlorure de soufre, et dont l'odeur, moins intense que celle de ce composé, rappelle aussi l'odeur du sulfure de carbone. Pour débarrasser ce liquide de l'excès de chlorure de soufre, on l'a traité par une solution étendue de soude; il s'en est séparé une masse jaune et visqueuse renfermant du soufre. Cette masse ayant été distillée à plusieurs reprises avec de l'eau, on a obtenu un liquide oléagineux, limpide, fortement réfringent, ressemblant à l'essence de raifort. Ce produit ne distille point sans altération. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool même absolu, très-soluble dans l'éther. La solution alcoolique donne avec le chlorure d'or un précipité couleur d'ocre qui se rassemble bientôt en une masse résineuse. Celle-ci se décompose spontanément au bout de quelque temps en laissant de l'or métallique. Le sublimé forme dans la solution alcoolique un précipité blanc floconneux. Le corps oléagineux dont il s'agit possède des propriétés vésicantes très-énergiques. Les analyses qui ont été faites de ce produit s'accordent le mieux avec la formule $C^4H^4S^2Cl$. Il représente par conséquent la combinaison du gaz oléfiant avec le sous-chlorure de soufre, combinaison dont M. Guthrie avait annoncé l'existence, mais qui, d'après les expériences rapportées dans la note précédente, ne paraît pas posséder la composition indiquée (2).

Nouvelles recherches sur l'oxyde d'éthylène, par **M. Ad. WURTZ** (3).

I. L'oxyde d'éthylène s'unit directement aux acides et les neutralise.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 288. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Mars 1860.

(2) Voir la note de la page 336.

(3) *Comptes rendus*, T. L, p. 1195. Juin 1860.

Digitized by Google

Lorsqu'on le mêle à de l'acide chlorhydrique concentré et qu'on chauffe le mélange au bain-marie ou qu'on l'abandonne pendant quelque temps à lui-même, il se forme du chlorhydrate d'oxyde d'éthylène (chlorhydrine du glycol) (1).

Il se combine directement à l'acide acétique anhydre ou hydraté, et donne entre autres produits de l'acétate d'oxyde d'éthylène (glycol diacétique).

II. En s'unissant aux acides, l'oxyde d'éthylène est capable de former des sels basiques.

Lorsque dans l'expérience précédente on a séparé par la distillation le glycol diacétique, il reste encore une quantité notable d'un liquide bouillant au-dessus de 200°.

On en a retiré trois produits qu'on peut considérer comme des acétates basiques d'oxyde d'éthylène et qui constituent en réalité les acétates des alcools polyéthyléniques.

Le premier produit bout vers 200° et constitue l'acétate diéthylénique formé en vertu de la réaction suivante :

$$2(\cancel{C}^2H^4\cancel{O}) + \cancel{C}^4H^6\cancel{O}^3 = \cancel{C}^4H^6\cancel{O}^3, 2\cancel{C}^2H^4\cancel{O} = \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ (\cancel{C}^2H^3\cancel{O})^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^3$$

Saponifié par la baryte, cet acétate se résout en acide acétique et en alcool diéthylénique $\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^2H^4)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^3$.

Le second produit bout vers 290° et constitue l'acétate triéthylénique :

$$3(\cancel{C}^3H^4\cancel{O}) + \cancel{C}^4H^6\cancel{O}^3 = \cancel{C}^4H^6\cancel{O}^3, 3\cancel{C}^2H^4\cancel{O} = \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ (\cancel{C}^2H^3\cancel{O})^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^4$$

Sous l'influence de la baryte, il donne de l'acétate de baryte et de l'alcool triéthylénique $\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^2H^4)^3\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^4$.

Enfin le troisième produit bout au-dessus de 300° et a dû être distillé dans le vide. C'est un liquide épais, incolore, qui constitue l'acétate tétréthylénique :

$$4(\cancel{C}^2H^4\cancel{O}) + \cancel{C}^4H^6\cancel{O}^3 = \cancel{C}^4H^6\cancel{O}^3, 4\cancel{C}^2H^4\cancel{O} = \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ (\cancel{C}^2H^3\cancel{O})^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^5$$

(1) Lorsqu'on distille le produit de la réaction, il reste une certaine quantité de liquide lorsque le glycol chlorhydrique a passé. Ce liquide est formé sans doute par l'union de 2 ou de 3 molécules d'oxyde d'éthylène avec 1 molécule d'acide chlorhydrique, et constitue probablement les chlorhydrines des alcools polyéthyléniques. A. W.

Digitized by Google

Par l'action de la baryte, il se transforme en acétate et en alcool tétréthylénique. Celui-ci se présente sous forme d'un liquide épais, incolore, neutre, soluble dans l'eau, bouillant au-dessus de 300° et qui a dû être distillé dans le vide.

L'oxyde d'éthylène est capable de se combiner au glycol diacétique pour former des acétates polyéthyléniques :

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\}O^2$$

Acétate diéthylénique.

Cette réaction est comparable à celle qui transforme l'acétate de plomb en acétate basique lorsqu'on met le sel neutre en contact avec un excès d'oxyde de plomb.

$$2(PbO) + \left.\begin{matrix} Pb'' \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix} Pb'' \\ Pb'' \\ Pb'' \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\}O^4$$

Acétate plombique. Acétate triplombique.

III. Les propriétés basiques de l'oxyde d'éthylène se manifestent surtout par l'action qu'il exerce sur les solutions salines.

Cet oxyde se mêle à la solution concentrée de chlorure de magnésium; au bout de quelques heures, la liqueur se prend en masse; la magnésie s'est précipitée, et il s'est formé du chlorhydrate d'oxyde d'éthylène. Cet oxyde est au contraire déplacé par la potasse lorsque celle-ci agit sur le glycol chlorhydrique. Chauffé au bain-marie avec une solution de perchlorure de fer, il en précipite l'hydrate de sesquioxyde; dans les mêmes circonstances, il précipite de l'alumine d'une solution d'alun et du sous-sulfate de cuivre d'une solution de sulfate.

Ces expériences font ressortir clairement les propriétés basiques de l'oxyde d'éthylène, qui est comparable à l'oxyde de zinc ou à l'oxyde de plomb anhydre, tandis que le glycol lui-même répond à l'hydrate de zinc ou à l'hydrate de plomb :

$$\left.\begin{matrix} Zn'' \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix} Pb'' \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$$

Transformation du gaz oléfiant en acides organiques complexes,
par **M. AD. WURTZ** (1).

M. Wurtz avait émis l'opinion, dans son mémoire sur les glycols, que ces derniers composés pouvaient être envisagés comme les alcools des

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 162. Juillet 1860. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, séance du 8 juillet 1860.

Digitized by Google

acides diatomiques; les faits suivants apportent une confirmation nouvelle à cette manière de voir.

Les acides glycolique, lactique, oxalique, qui dérivent des glycols par des réactions analogues à celles qui transforment l'alcool en acide acétique, sont des acides simples. Tels ne sont pas ceux que l'auteur vient d'obtenir par l'oxydation des alcools polyéthyléniques.

En oxydant l'alcool diéthylénique $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, il a obtenu un acide isomérique avec l'acide malique, et dans les mêmes circonstances il a transformé l'alcool triéthylénique $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\\C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ en un acide plus compliqué encore.

L'oxydation de l'alcool diéthylénique s'accomplit facilement, soit à l'aide du noir de platine, soit par l'action de l'acide nitrique; dans ce dernier cas la réaction est très-violente; le liquide acide, évaporé presque à siccité, se prend en cristaux.

On a redissous ces cristaux et on a saturé la liqueur par un lait de chaux; il s'est séparé une petite quantité d'oxalate de chaux. La liqueur filtrée a laissé déposer par le refroidissement un sel de chaux cristallisé en aiguilles longues et brillantes. Séchés à 100°, ces cristaux possèdent la composition du malate de chaux sec; ils renferment $C^4H^4Ca^2O^5 + 6Aq$, qu'ils ne perdent complétement que vers 160°. Presque insolubles dans l'eau froide, ils se dissolvent difficilement dans l'eau bouillante. La dissolution, saturée à l'ébullition, donne avec une solution concentrée de nitrate d'argent un abondant précipité blanc, qui renferme $C^4H^4Ag^2O^5$.

Délayé dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré, le sel d'argent fournit une liqueur très-acide qui laisse déposer de volumineux cristaux lorsqu'elle est convenablement concentrée. Ainsi isolé, le nouvel acide se présente en gros prismes rhomboïdaux possédant une saveur acide franche. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa composition est exprimée par la formule :

$$C^4H^6O^5 + H^2O.$$

Il s'effleurit lentement à l'air en perdant 1 atome d'eau; cette eau se dégage rapidement dans le vide ou à 100°. Il fond vers 148°; entre 250 et 270° il se décompose en dégageant un mélange de gaz qui ne renferme qu'une petite quantité d'acide carbonique et qui brûle avec

Digitized by Google

une flamme bleue. Le résidu, distillé à feu nu, donne un liquide épais fortement acide, cristallisant au bout de quelque temps, et qui constitue un véritable acide pyrogéné.

Si les propriétés précédentes le distinguent de l'acide malique, la suivante l'en rapproche au contraire : fondu avec de l'hydrate de potasse, il dégage de l'hydrogène, et il se dédouble en acide acétique et en acide oxalique.

Lorsqu'on divise en deux parties égales une solution concentrée du nouvel acide, qu'on neutralise une moitié par la potasse et qu'on ajoute l'autre moitié, il se forme immédiatement un précipité d'un sel acide peu soluble dans l'eau, et qui ressemble à la crème de tartre. Ce sel est anhydre et renferme $\cancel{C}^4H^5K\cancel{O}^5$.

Tout porte à croire que cet acide est identique ou isomérique avec un acide que M. Heintz vient d'obtenir comme produit accessoire de la préparation de l'acide glycolique, au moyen de l'acide monochloracétique et de l'hydrate de soude (1).

L'oxydation de l'alcool triéthylénique s'accomplit avec les mêmes phénomènes que l'oxydation de l'alcool diéthylénique; on obtient deux sels de chaux : l'un est celui qui vient d'être décrit, l'autre est beaucoup plus soluble dans l'eau, où il cristallise en houppes soyeuses semblables à l'amiante.

Ce sel a pour formule : $\cancel{C}^6H^8Ca^2\cancel{O}^6$.

Sa solution aqueuse donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, et le sel d'argent, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne un liquide qui renferme le nouvel acide; celui-ci ne cristallise pas, mais reste après l'évaporation sous forme d'une masse sirupeuse (2).

L'auteur fait remarquer que dans l'oxydation des alcools polyéthyléniques, une certaine quantité d'hydrogène disparaît et est remplacée par une quantité équivalente d'oxygène; on peut admettre que les deux acides qui viennent d'être décrits dérivent des deux alcools correspondants, comme l'acide glycolique dérive de l'alcool éthylénique, c'est-à-dire par la transformation d'un certain nombre de molécules d'éthylène $\cancel{C}^2H^4$ en glycolyle $\cancel{C}^2H^2O$, comme le montrent les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^2\cancel{O}\\H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$$

Glycol. Acide glycolique.

(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 297.

(2) Ayant abandonné pendant deux mois cet acide sirupeux au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, je l'ai vu se prendre en une masse cristalline. A. W.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^3$$

Alcool diéthylénique.

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^2\cancel{O}\\ \cancel{C}^2H^2\cancel{O}\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^3$$

Acide diglycolique.

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^4$$

Alcool triéthylénique.

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ \cancel{C}^2H^2\cancel{O}\\ \cancel{C}^2H^2\cancel{O}\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^4$$

Acide diglycoléthylénique.

Ces acides possèdent la complication moléculaire et les caractères des acides végétaux; ils ont été obtenus par voie de synthèse, à l'aide du gaz oléfiant, qui a été transformé successivement en bromure d'éthylène, en glycol, en oxyde d'éthylène, en alcools polyéthyléniques, et finalement en acides diglycolique et diglycoléthylénique.

Recherches sur les produits d'oxydation de la dulcine par l'acide azotique, par **M. H. CARLET** (1).

Lorsqu'on traite la dulcine par l'acide nitrique, on obtient, outre l'acide mucique et l'acide oxalique (Laurent et M. Jacquelain), de l'acide racémique et une matière qui possède les propriétés du glucose.

La quantité de racémate acide de potasse a toujours été fort minime; elle ne dépasse pas 1 ½ à 2 % du poids de la dulcine employée.

L'inspection attentive des cristaux permet déjà de reconnaître l'acide racémique; les propriétés chimiques conduisent au même résultat, mais le caractère le plus important pour constater l'identité parfaite entre l'acide obtenu et l'acide naturel est le dédoublement en acide tartrique droit et en acide tartrique gauche.

On a préparé du racémate de cinchonicine, et on a constaté qu'il se dédouble en tartrate gauche et en tartrate droit.

On obtient donc comme produit dérivant de la dulcine inactive l'acide racémique, corps également sans action sur la lumière polarisée, mais pouvant se dédoubler en deux corps possédant chacun un pouvoir rotatoire moléculaire d'égale intensité et de sens contraire; de ce fait on peut tirer deux conséquences : l'une peu probable, c'est qu'on a obtenu une substance active au moyen d'une substance inactive; l'autre plus probable, c'est que la dulcine elle-même n'est inactive qu'en apparence, et qu'elle est formée de deux matières douées du pouvoir rotatoire moléculaire et dont l'action sur la lumière polarisée se neutralise.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 137. Juillet 1860.

Digitized by Google

Sur la présence de l'aniline dans certains champignons, par **M. T. L. PHIPSON** (1).

On sait que certains champignons, appartenant au genre *boletus*, ont la remarquable propriété de changer de couleur lorsqu'on entame leur chair.

La matière colorante qui existe dans ces bolets à l'état incolore est soluble dans l'alcool, difficilement miscible avec l'eau et se résinifie à l'air. Elle possède les propriétés de l'aniline et donne lieu, avec les agents oxydants, aux mêmes colorations que l'aniline et ses sels.

Il nous semble que ces indications sont insuffisantes pour prouver que la matière en question est réellement de l'aniline.

CHIMIE ANIMALE

Recherches sur les principes constituants du lait et sur ses décompositions, par **M. F. HOPPE** (2).

Nous extrayons de ce travail les résultats suivants :

Lorsqu'on laisse du lait de vache frais en contact avec de l'air atmosphérique, il absorbe de l'oxygène et il dégage de l'acide carbonique. Le volume de l'acide carbonique dégagé est plus grand que celui de l'oxygène absorbé.

Cet échange de gaz s'accomplit d'une manière très-active dans l'espace de 24 heures, de telle sorte que du lait qu'on laisse en contact avec un volume d'air plus grand que le sien fait disparaître tout l'oxygène de cet air au bout de 3 ou 4 jours.

Dans une atmosphère d'oxygène sensiblement pur, l'absorption de ce gaz et le dégagement de l'acide carbonique s'accomplissent plus rapidement encore que dans l'air.

L'acide carbonique formé dans ces expériences ne provient point d'une décomposition du carbonate alcalin par l'acide lactique formé; car le lait employé possédait avant l'expérience une légère réaction acide; l'acide carbonique ne pouvait donc se former qu'aux dépens des ma-

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 107. Juillet 1860.

(2) *Archiv für pathologische Anatomie*, T. XVII, p. 417, et *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., V, p. 49 et 65. Janvier 1860.

Digitized by Google

tériaux organiques du lait, qui éprouvaient une sorte de combustion; et comme son volume est plus grand que le volume de l'oxygène absorbé, il est évident qu'une portion de l'oxygène des corps organiques du lait a dû prendre part à la formation de l'acide carbonique. On arrive ainsi à cette conclusion qu'en même temps que l'acide carbonique s'est dégagé, il a dû se former dans le lait des corps plus riches en carbone et en hydrogène que ne le sont les matériaux normaux.

Voulant déterminer par l'expérience de quelle nature peuvent être ces corps, l'auteur a pris deux portions d'un seul et même lait, a soumis à l'analyse une des portions après y avoir ajouté de l'alcool, et a analysé l'autre après l'avoir laissée exposée à l'air pendant quelques jours. Ces analyses, plusieurs fois répétées, ont donné les résultats suivants :

1° Le lait exposé à l'air laisse un résidu solide moins considérable que le lait frais; 2° le lait exposé à l'air s'est montré plus riche en matières grasses que le même lait additionné immédiatement d'alcool et analysé.

Lorsque le lait est exposé à l'air il semble donc s'y former des matières grasses en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique. L'auteur pense que c'est la matière caséeuse qui est l'objet de ces transformations, et sans donner ses conclusions comme des vérités démontrées, il fait remarquer pourtant qu'elles viennent à l'appui de tout ce que les observations physiologiques et pathologiques nous ont appris sur la formation de la graisse dans l'économie.

Sur les essais de lait, par **M. DAUBRAWA** (1).

La caséine est précipitée complétement par les sels de mercure dans le rapport à peu près constant de 5 équivalents de caséine pour 1 équivalent d'oxyde de mercure employé. On peut donc doser la caséine au moyen d'une solution mercurique titrée, et le sucre de lait par la solution cuivrique, ou bien en déterminant la densité de la liqueur.

L'auteur préfère toutefois, dans la pratique, la méthode suivante :

On mélange un certain volume de lait avec le double, en volume, d'alcool à 85°. La caséine et le beurre sont précipités dans un état tel qu'on peut les doser ensemble en mesurant leur volume dans un vase gradué. Le liquide filtré présente une densité différente de la densité

(1) *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XXXVII. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVIII, p. 426. 1859. Nos 23 et 24

Digitized by Google

0,9005, qui serait celle d'un mélange d'alcool et d'eau pure; cette densité augmentera de 0,004 par centième de sucre de lait contenu dans le liquide examiné. Les variations de température nécessitent une correction qui peut être calculée au moyen des tables connues, dressées pour les mélanges d'alcool et d'eau.

On peut ainsi déterminer, avec une approximation suffisante pour la plupart des cas qui se présentent dans la pratique, les éléments principaux d'un lait donné.

Analyse de la carapace du tatou [DASYPUS SEXCINCTUS], par M. W. WICKE (1).

Les plaques de la queue du tatou cèdent de la gélatine à l'eau bouillante; desséchées, elles laissent, après la calcination, 57 % de cendres.

Ces cendres ont donné à l'analyse :

Phosphate de chaux	85,33
Phosphate de magnésie	1,19
Carbonate de chaux	11,75
Sulfate de chaux	0,38
Silice	0,29
Peroxyde de fer	0,65
Chlorure de potassium	0,56
	100,15

On n'y a pas trouvé trace de fluor.

Les vertèbres caudales ont laissé également 57 % de cendres, dont la composition est la suivante :

Phosphate de chaux	87,56
Phosphate de magnésie	2,18
Carbonate de chaux	10,36
Peroxyde de fer	0,29
	100,39

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 251. [NOUV. SÉR., T. XXXVII.] Février 1860.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur les relations naturelles qu'offrent des combinaisons organiques avec les combinaisons minérales, relations qui constituent la base scientifique d'une classificatio des composés organiques, par **M. H. KOLBE** (1).

L'auteur commence par une critique de la théorie des types telle qu'elle a été formulée dans ces dernières années par divers chimistes, notamment par Gerhardt. Il lui paraît peu probable, tout d'abord, que la nature ne produise que des variations sur quatre thèmes différents, ces thèmes étant les quatre types de Gerhardt : hydrogène, acide chlorhydrique, eau et ammoniaque.

En faisant dériver les composés organiques de ces quatre composés minéraux, on les place vis-à-vis de ceux-ci dans des relations purement *artificielles* et *extérieures*, tandis qu'il existe, d'après l'auteur, des *rapports naturels* entre ces deux genres de composés.

M. Kolbe énonce la proposition suivante, en la soulignant :

« Les composés organiques constituent tous des dérivés de composés minéraux dont ils tirent leur origine, en partie directement, par des procédés de substitution d'une merveilleuse simplicité. »

Il rappelle ensuite les idées énoncées par M. Liebig sur la formation des composés organiques, dans les végétaux, par la décomposition de l'acide carbonique. M. Liebig s'est exprimé ainsi (2) : « Supposons que tout l'oxygène de l'acide carbonique, dans l'intérieur du radical et en dehors, ait été remplacé par de l'oxygène, il en résultera un carbure d'hydrogène analogue à l'acide carbonique et tel que nous le représente le gaz des marais. » « De même on peut envisager l'acide formique comme de l'acide carbonique dans le radical duquel la moitié de l'oxygène a été remplacé par de l'hydrogène. Ce point de vue peut s'appliquer avec une égale simplicité à la constitution des acides végétaux les plus répandus, tels que l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide malique et l'acide acétique. »

Le principal objet du mémoire de M. Kolbe est de développer ces idées. Il admet qu'elles ont reçu une base expérimentale solide par la belle découverte de M. Wanklyn, qui est parvenu, comme on sait, à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 293. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Mars 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LVIII, p. 337.

Digitized by Google

transformer l'acide carbonique en acide propionique et en acide acétique (1). En effet, si ces deux acides sont des dérivés directs de l'acide carbonique on peut admettre, avec autant de raison, qu'il en est ainsi pour les autres acides gras et pour les acides analogues, pour les aldéhydes, les acétones, les alcools, etc.

M. Kolbe s'étend dans son mémoire sur les composés organiques dérivés de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Les exemples suivants donneront une idée de la manière dont il représente ce mode de dérivation.

Lorsque dans l'acide carbonique un des 4 atomes d'oxygène est remplacé par un atome d'hydrogène, il en résulte de l'acide formique; lorsque deux autres atomes d'oxygène sont remplacés par de l'hydrogène, il en résulte de l'esprit de bois.

	C^2O^4	$HO.C^2\left\{\begin{matrix}H\\O^3\end{matrix}\right.$	$HO.C^2\left\{\begin{matrix}H^3\\O\end{matrix}\right.$
ou	$2HO.C^2O^4$	$HO.HC^2O^3$	$HO.H^3C^2O$
	Acide carbonique.	Acide formique.	Hydrate d'oxyde de méthyle.

On doit remarquer ici que l'acide carbonique bibasique, en échangeant un atome d'oxygène contre un atome d'hydrogène, devient de l'acide formique monobasique et que l'hydrate d'oxyde de méthyle possède la même basicité. En supposant que l'acide carbonique C^2O^4 renferme le radical $[C^2O^2]$ on peut encore exprimer le mode de dérivation de l'acide formique de la manière suivante :

$2HO, [C^2O^2],O^2$	acide carbonique.
$HO,H[C^2O^2],O$	acide formique.

En partant de l'acide carbonique, nous nous élevons aux acides, aux aldéhydes, aux acétones, aux alcools, aux carbures d'hydrogène d'un ordre plus élevé, lorsque au lieu d'introduire dans la molécule de cet acide carbonique de l'hydrogène nous y introduisons du méthyle.

$2HO \quad [C^2O^2],O^2$	acide carbonique.
$HO(C^2H^3)[C^2O^2],O$	acide acétique.
$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}[C^2O^2]$	acétone.
$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}[C^2O^2]$	aldéhyde.

Lorsque, le premier atome d'oxygène de l'acide carbonique étant remplacé par du méthyle, nous supposons que le second et le troisième

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 33.

Digitized by Google

sont remplacés par de l'hydrogène, nous donnons naissance à l'alcool

$$HO, \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} C^2, O \quad \text{alcool éthylique.}$$

Enfin, lorsque le quatrième atome d'oxygène de l'acide carbonique est remplacé à son tour par de l'hydrogène, il en résulte de l'hydrure d'éthyle :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} C^2.$$

Ici, comme dans le cas de l'acétone et de l'aldéhyde, la basicité (qui se manifeste par une addition d'eau à la molécule de l'acide carbonique, modifiée par substitution) est complétement éteinte. Cela tient à ce que dans tous ces cas les deux atomes d'oxygène de l'acide carbonique placés en dehors du radical ont été remplacés tous les deux, soit par de l'hydrogène, soit par un groupe hydrocarboné. Lorsqu'un seul de ces atomes d'oxygène est ainsi remplacé, comme dans le cas de l'acide acétique ou de l'acide formique, il en résulte un acide monobasique. On peut donc dire que la basicité dépend du nombre des atomes d'oxygène placés en dehors du radical.

Si maintenant on fait entrer dans la molécule de l'acide carbonique de l'éthyle, et qu'on continue ainsi à remplacer les atomes d'oxygène de l'acide carbonique par de l'hydrogène et des radicaux alcooliques, on arrive de substitution en substitution, et en partant de l'acide carbonique, à développer toute la série des acides gras avec les aldéhydes, les acétones, les alcools et les hydrogènes carbonés qui leur correspondent.

En ce qui concerne leur mode de formation et leur dérivation de l'acide carbonique $[C^2O^2]\,O^2$, ces diverses séries peuvent être caractérisées ainsi :

Les *acides* gras, les acides aromatiques et les acides monobasiques analogues dérivent de l'acide carbonique par la substitution d'un atome d'hydrogène, ou d'un radical alcoolique à un atome d'oxygène placé en dehors du radical.

Les *acétones* sont des dérivés de l'acide carbonique dont les deux atomes d'oxygène, placés en dehors du radical, ont été remplacés par des radicaux alcooliques.

Les *aldéhydes* sont des dérivés de l'acide carbonique dans lequel un des radicaux d'oxygène placés en dehors du radical a été remplacé par un radical alcoolique, tandis que l'autre a été remplacé par de l'hydrogène.

Les *alcools* sont des dérivés de l'acide carbonique combinés à un atome

Digitized by Google

d'eau d'hydratation, et où trois atomes d'oxygène de l'acide carbonique se trouvent remplacés l'un par un radical composé analogue à l'hydrogène, les deux autres par de l'hydrogène. Dans l'alcool méthylique seulement, nous voyons trois atomes d'hydrogène prendre la place de trois atomes d'oxygène de l'acide carbonique.

Enfin, dans les *hydrogènes carbonés* correspondants, tout l'oxygène de l'acide carbonique est remplacé par des radicaux positifs, dans le gaz des marais par quatre atomes d'hydrogène, dans les autres par un atome d'un radical alcoolique et par trois atomes d'hydrogène.

D'après M. Kolbe, l'oxyde de carbone lui-même peut donner naissance, par substitution, à des hydrogènes carbonés; c'est ainsi que le gaz oléfiant dérive de l'oxyde de carbone par la substitution d'un atome de méthyle et d'un atome d'hydrogène aux deux atomes d'oxygène.

C^2O^2 oxyde de carbone.

$C^2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}$ éthylène.

Ce chimiste fait même dériver des hydrogènes carbonés de l'oxyde hypothétique C^2O. Qu'on remplace dans cet oxyde l'oxygène par un élément positif tel que l'éthyle, il en résultera le radical dérivé $(C^4H^5)\,C^2$ que nous rencontrons dans l'hydrate d'oxyde de lipyle (glycérine) $(C^4H^5)\,C^2,O^3.\,3HO$.

Dans cette combinaison ce radical est triatomique; dans d'autres circonstances il est monoatomique ainsi que son homologue le radical $(C^2H^3)\,C^2$.

Si les acides monobasiques dérivent d'un atome d'acide carbonique, ainsi qu'on l'a indiqué précédemment, on peut admettre qu'il existe des relations analogues entre les acides bibasiques et l'acide carbonique. Les acides appartenant à la série de l'acide succinique, par exemple, peuvent être envisagés comme dérivant de deux atomes d'acide carbonique $\left(\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{matrix}\right)O^4$. Lorsque dans ce groupe acide et tétrabasique deux des atomes d'oxygène placés en dehors du radical sont remplacés par un radical diatomique, par exemple par l'éthylène et les hydrogènes carbonés homologues ou analogues, il résulte de cette substitution les acides succinique et ses homologues, ainsi que les acides phtalique, insolinique, camphorique, etc.

$2HO.(C^4H^4)''\left(\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{matrix}\right),O^2$ acide succinique.

$2HO\,(C^{16}H^{16})''\left(\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{matrix}\right),O^2$ acide sébacique.

$2HO\,(C^{12}H^4)''\left(\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{matrix}\right),O^2$ acide phtalique.

Digitized by Google

$$2HO,(C^{14}H^{6})''\begin{pmatrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{pmatrix},O^2 \quad \text{acide insolinique.}$$

$$2HO\ (C^{16}H^{14})''\begin{pmatrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{pmatrix},O^2 \quad \text{acide camphorique.}$$

D'autres combinaisons paraissent dériver du groupe $\begin{pmatrix}C^2O^2\\C^2O^2\\C^2O^2\end{pmatrix}O^6$, représentant 3 atomes d'acide carbonique. Ainsi l'acide citrique peut être envisagé comme formé par la substitution du radical triatomique $(C^6H^5O^2)'''$ (oxylipyle) à 3 atomes d'oxygène.

$$\begin{pmatrix}C^2O^2\\C^2O^2\\C^2O^2\end{pmatrix}O^6 \quad \text{3 atomes d'acide carbonique.}$$

$$3HO.(C^6H^5O^2)'''\begin{pmatrix}C^2O^2\\C^2O^2\\C^2O^2\end{pmatrix}O^3 \quad \text{acide citrique.}$$

Dans la seconde partie de son mémoire, M. Kolbe examine les combinaisons organiques qui dérivent des combinaisons minérales renfermant du soufre et particulièrement de l'acide sulfurique. Il compare l'acide sulfurique lui-même à l'acide carbonique. De même que par le remplacement partiel ou total des atomes d'oxygène de l'acide carbonique placés en dehors du radical par des groupes hydrocarbonés, il se forme des acides organiques ou des acétones (voir page 350), de même, par la substitution partielle ou totale de l'oxygène placé dans l'acide sulfurique en dehors du radical, il se forme des sulfacides ou des composés sulfurés neutres analogues aux acétones. Les formules suivantes mettent dans tout leur jour ces relations intéressantes :

$[C^2O^2],O^2$	$[S^2O^4],O^2$
Acide carbonique.	Acide sulfurique.
$HO.(C^4H^5)[C^2O^2],O$	$HO,(C^4H^5)[S^2O^4],O$
Acide propionique.	Acide sulfovinique.
$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}[C^2O^2]$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}[S^2O^4]$
Acétone propionique.	Inconnu.
$2HO,(C^4H^4)''\begin{pmatrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{pmatrix},O^2$	$2HO.(C^4H^4)''\begin{pmatrix}S^2O^4\\S^2O^4\end{pmatrix},O^2$
Acide succinique.	Acide disulfétholique.
$HO.(C^{12}H^5)[C^2O^2],O$	$HO.(C^{12}H^5)[S^2O^4],O$
Acide benzoïque.	Acide phénylsulfurique.
$\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}[C^2O^2]$	$\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}[S^2O^4]$
Acétone benzoïque.	Sulfobenzide.
$2HO.(C^{12}H^4)''\begin{pmatrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{pmatrix},O^2$	$2HO.(C^{12}H^4)''\begin{pmatrix}S^2O^4\\S^2O^4\end{pmatrix},O^2$
Acide phtalique.	Acide disulfobenzolique.

Digitized by Google

L'auteur pense que la combinaison qu'il a décrite sous le nom de sulfite de perchlorure de carbone (1) $CCl^2.SO^2$, et dont il double aujourd'hui la formule, dérive de l'acide sulfurique par la substitution des 2 atomes d'oxygène placés en dehors du radical, l'un étant remplacé par du méthyle trichloré, l'autre par un atome de chlore

$$2(CCl^2.SO^2) = (C^2Cl^3)[S^2O^4],Cl.$$

Quant à la combinaison décrite sous le nom de sulfite de chlorure de carbone $CCl.SO^2$ (2), l'auteur l'envisage comme l'aldéhyde de l'acide trichlorométhylsulfurique et lui attribue la composition :

$$\left.\begin{matrix} C^2Cl^3 \\ H \end{matrix}\right\}[S^2O^4]$$

Après avoir mentionné brièvement les dérivés organiques de l'acide sulfureux, M. Kolbe traite, dans la dernière partie de son travail, des composés organiques dérivant des combinaisons inorganiques appartenant aux groupes de l'azote, tels que l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié, etc., dont il fait autant de types. En ce qui concerne cette partie, nous sommes obligé de renvoyer le lecteur au mémoire original.

En terminant, M. Kolbe fait remarquer que les combinaisons organiques qui renferment des métaux se trouvent, comme les dérivés de l'acide carbonique, de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, etc., dans les relations les plus naturelles et les plus intimes avec les oxydes métalliques, les chlorures, etc., et dérivent souvent de ceux-ci par substitution directe. Ainsi :

Le potassium-éthyle	$(C^4H^5)K$	dérive du type	KO
Le bismuth-éthyle	$(C^4H^5)^3Bi$	—	BiO^3
Le plombodiéthyle	$(C^4H^5)^2Pb$	—	PbO^2
L'oxyde	$(C^4H^5)^3Pb^2,O$	—	Pb^2O^4, etc.

Observations sur la théorie des types, à l'occasion du mémoire précédent, par **M. Ad. WURTZ.**

Les objections que M. Kolbe soulève contre la théorie des types moléculaires ne sont pas fondées, selon moi, et les idées qu'il met en avant pour combattre cette théorie ou pour la modifier ne me paraissent ni nouvelles, ni heureuses. Je vais essayer de prouver qu'il en est ainsi, et je tâcherai d'apporter dans cette discussion le respect que méritent les opinions d'autrui lorsqu'elles sont sincères et qu'elles offrent un en-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LIV, p. 148.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LIV, p. 153.

Digitized by Google

chaînement logique qu'il serait injuste de méconnaître dans le cas actuel.

Si j'ai bien compris l'argumentation de M. Kolbe, son idée est celle-ci :

Gerhardt a rapporté toutes les combinaisons organiques à 4 types, savoir : le type hydrogène, le type acide chlorhydrique, le type eau et le type ammoniaque. Or il est impossible que la nature ait voulu s'astreindre à façonner tous les composés qu'elle produit sur le modèle de ces 4 corps, choisis pour ainsi dire au hasard. De plus, il n'existe aucune liaison *naturelle* entre la plupart des composés organiques et les 4 corps dont il s'agit. Au contraire, nous voyons la nature créer tous ces composés à l'aide de l'acide carbonique. Cet acide est la source d'où ils dérivent et le type naturel auquel il faut les rapporter. De même, l'acide sulfurique est le type naturel des sulfacides organiques. Quant aux composés organiques renfermant de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, on doit les rapporter à des combinaisons minérales renfermant les mêmes éléments, tels que l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié, etc. Ceux qui renferment des métaux offrent les rapports les plus intimes avec les oxydes et les chlorures de la chimie minérale. On voit donc qu'en dernière analyse il convient de multiplier le nombre des types en comparant les composés organiques aux corps minéraux renfermant le même radical fondamental (Stammradical). On arrive ainsi à reconnaître « *que les corps organiques sont tous des dérivés de composés minéraux dont ils tirent leur origine, en partie directement, par des procédes de substitution d'une merveilleuse simplicité.* »

M. Kolbe a souligné cette phrase et il a eu raison ; car elle énonce une proposition très-importante. Seulement, cette proposition ne lui appartient pas. Elle a cours dans la science depuis 10 ans environ. M. Williamson a dit le premier : « L'alcool, l'éther, l'acide acétique sont des composés comparables à l'eau, des eaux organiques. » M. Hofmann et moi nous avions déjà comparé les *ammoniaques composées* à l'ammoniaque elle-même ; cela résulte du nom même sous lequel ces composés ont été désignés par moi. Gerhardt a eu le mérite de généraliser ces idées, de les développer et de les fortifier par sa belle découverte des acides monobasiques anhydres de nature organique. Il n'a point introduit dans la science l'idée des types, qui appartient à M. Dumas, mais il lui a donné une forme nouvelle, et cette forme est exprimée, reproduite à peu de chose près, par la proposition soulignée par M. Kolbe.

Mais pourquoi ces quatre types ? pourquoi a-t-on choisi précisément ces 4 corps et pas d'autres comme termes de comparaison ? La réponse

Digitized by Google

est bien simple. C'est que ces corps représentent divers degrés de condensation de la matière. Dans l'hydrogène libre H H la matière offre ce que l'on peut appeler le premier degré de condensation. Le type eau $H^2\cancel{O}$ (je prends les équivalents de Gerhardt) représente évidemment le second degré de condensation de la matière; car $H^2\cancel{O}$ équivaut à H^2H^2. Le type ammoniaque AzH^3 représente le troisième degré de condensation de la matière; car AzH^3 équivaut à H^3H^3 où 3 H ont été remplacés par le radical triatomique $(Az)'''$; et ainsi de suite pour les types condensés $2H^2\cancel{O}$, $2AzH^3$, etc., que l'on a été conduit à admettre.

Quant au type acide chlorhydrique, il se confond, comme on l'a déjà fait remarquer, avec le type hydrogène, et à la rigueur, Gerhardt aurait pu se dispenser de l'admettre.

On voit par les considérations qui précèdent, et que j'ai fait valoir autrefois (1), que tous ces types peuvent être en définitive ramenés à un seul, le type hydrogène plus ou moins condensé. Voilà un principe net, simple, général, et digne, à ce titre, d'être mis à la base d'un système de chimie.

Cela étant posé, il est évident qu'on aurait pu choisir d'autres corps pour représenter les types dont il s'agit. On a préféré avec raison l'eau et l'ammoniaque, par exemple, parce qu'il existe entre ces corps et une multitude de composés, tant minéraux qu'organiques, des *liaisons naturelles* qu'il est impossible de méconnaître. Ai-je besoin de faire ressortir les liaisons de ce genre qui existent entre l'ammoniaque d'une part, les alcaloïdes et les amides de l'autre?

M. Kolbe ne les méconnaît pas lui-même : le type ammoniaque est donc hors de cause. Seulement ce chimiste admet à côté du type ammoniaque d'autres types, tels que le type hydrogène phosphoré, le type hydrogène arsénié, etc. Il veut qu'on rapporte la triéthylphosphine, par exemple, $P\left\{\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\ \cancel{C}^2H^5\\ \cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right.$ non pas au type ammoniaque, comme on a coutume de le faire, mais au type hydrogène phosphoré $P\left\{\begin{matrix}H\\ H.\\ H\end{matrix}\right.$ Il est évident que la triéthylphosphine se rattache plus directement à l'hydrogène phosphoré qu'à l'ammoniaque. Mais ne peut-on pas comparer l'hydrogène phosphoré à l'ammoniaque? Ces deux corps n'appartiennent-ils pas évidemment au même type? et quel intérêt trouve-t-on à multiplier ainsi sans nécessité le nombre des types? C'est faire un pas en arrière, et au lieu de les multiplier, il faudrait, en principe du moins,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, nouv. sér., T. XLIV, p. 302 et suiv.

Digitized by Google

les réduire à un seul, comme je l'ai fait voir plus haut; cela me semble plus philosophique.

J'arrive au type eau, que M. Kolbe proscrit et qu'il remplace, du moins pour les corps organiques, par le type acide carbonique. Voici son raisonnement: les composés organiques se forment dans la nature aux dépens de l'acide carbonique; il est donc légitime de faire de cet acide le type d'un grand nombre de ces composés, dont il est pour ainsi dire la source naturelle.

L'idée est ingénieuse et vraie jusqu'à un certain point, mais elle ne prouve rien contre l'hypothèse d'un type eau. La vérité est que la nature forme les composés organiques avec les éléments de l'atmosphère, non-seulement avec l'acide carbonique, mais aussi avec l'eau, dont le concours est indispensable, et dont le rôle est aussi important que celui de l'acide carbonique. M. Kolbe développe cette idée de M. Liebig que les composés organiques représentent de l'acide carbonique plus ou moins condensé et dont l'oxygène a été remplacé en partie par de l'hydrogène. Mais avec quoi la nature opèrerait-elle ce remplacement si ce n'est avec l'eau qu'elle fait intervenir et qui est la source de l'hydrogène des composés organiques, comme l'acide carbonique est la source de leur carbone? Sans acide carbonique, il n'y aurait pas de composés organiques, cela est vrai; mais sans eau, il n'y en aurait pas davantage. A ce point de vue, les deux corps ont une égale importance, et il n'y a pas de raison de préférer le type acide carbonique au type eau.

Mais entrons dans quelques détails. M. Kolbe s'appuie beaucoup sur l'expérience bien connue de M. Wanklyn pour prouver que l'acide acétique et ses homologues, ainsi que les composés analogues, sont des dérivés directs de l'acide carbonique. Soit. Mais cette expérience ne prouve en aucune façon que les acides et les alcools qui leur correspondent se forment à l'aide des procédés de substitution que M. Kolbe développe dans son mémoire. Sans parler de ce qu'offre d'étrange, au point de vue théorique, ce mode de substitution, où nous voyons 1 ou 3 atomes d'hydrogène se substituer dans l'acide carbonique C^2O^4 à 1 ou à 3 atomes d'oxygène ($O = 8$) (M. Kolbe pourrait nous répondre qu'il est en droit d'admettre le nombre 8 pour l'équivalent de l'oxygène), je ferai remarquer que dans l'expérience dont il s'agit, il y a une simple addition moléculaire. Quand M. Wanklyn forme de l'acétate de soude en traitant l'acide carbonique par le sodium-éthyle, il ne fait qu'ajouter les éléments de ce dernier aux éléments de l'acide carbonique. Il n'y a pas là de substitution, et l'acide acétique se forme, dans ces conditions, de la même manière que l'acide formique prend nais-

Digitized by Google

sance par l'addition des éléments de l'oxyde de carbone à ceux de l'hydrate de soude (Berthelot). Les deux expériences sont comparables à ce point de vue.

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}H^3\\ Na\end{matrix}\right\} + \cancel{O}.\cancel{CO} = \left.\begin{matrix}\cancel{CO}.C^2H^3\\ Na\end{matrix}\right\}\cancel{O}$$

Méthylure de sodium. Acide carbonique. Acétate de soude.

$$\left.\begin{matrix}H\\ Na\end{matrix}\right\}\cancel{O} + \cancel{CO} = \left.\begin{matrix}\cancel{CO}.H\\ Na\end{matrix}\right\}\cancel{O}$$

Hydrate de soude. Oxyde de carbone. Formiate de soude.

Elles tendent à prouver toutes les deux que les radicaux des acides homologues de l'acide acétique renferment le groupe $\cancel{CO}$ (oxyde de carbone), comme M. Kolbe l'admet légitimement. Mais elles ne prouvent point qu'il y ait eu substitution comme l'entend ce chimiste. A plus forte raison ces substitutions ne sont-elles pas prouvées dans le cas de l'esprit de bois, de l'alcool, etc. Il n'est même pas permis de dire que l'esprit de bois, l'alcool, etc., sont des dérivés *directs* de l'acide carbonique. Ici M. Kolbe a devancé l'expérience; car la science n'a pas réussi à transformer l'acide carbonique en esprit de bois ou en alcool, et la nature ne le fait pas davantage. Quels sont dès lors les *liens naturels* qui existent entre l'acide carbonique et les alcools? Au contraire, ces liens existent entre l'eau et l'alcool. Partant de l'eau, on peut arriver, de substitution en substitution, jusqu'à l'alcool. On jette un morceau de potassium dans l'eau, il se forme de l'hydrate de potasse. On traite l'hydrate de potasse par l'iodure d'éthyle; il se forme de l'alcool. De même les rapports entre l'eau et l'acide acétique ne sont pas aussi éloignés et aussi artificiels qu'on pourrait le croire. En définitive, il se forme de l'acide acétique lorsqu'on traite *l'eau* par le chlorure d'acétyle. Ici, c'est l'eau qui se transforme en acide acétique, et cette expérience autorise à dire que l'acide acétique est de l'eau dans laquelle 1 atome d'hydrogène a été remplacé par de l'acétyle.

Tous ces rapports de parenté et de dérivation sont exprimés par les formules :

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O} \qquad \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O} \qquad \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O} \qquad \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^3\cancel{O}\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}$$

Sans doute la science n'a pas dit son dernier mot quand elle a fait ces rapprochements, et après avoir comparé la potasse, l'alcool et l'acide acétique à l'eau, elle doit aussi expliquer les différences que l'on remarque entre les propriétés de tous ces corps. Ces différences tiennent à la *nature* et aux *propriétés* différentes des radicaux.

Digitized by Google

A mon sens cette idée de rapporter un très-grand nombre de composés à l'eau prise comme type est une des plus belles conceptions de la chimie moderne, comme je l'ai déjà fait remarquer. Personne ne se refuse à admettre le type ammoniaque. Pourquoi-donc n'y aurait-il pas un type eau? Le rôle de l'eau n'est-il pas aussi important que celui de l'ammoniaque dans les réactions chimiques et du laboratoire et de la nature?

M. Kolbe ne veut point accepter le type eau et le remplace, au moins pour un grand nombre de composés organiques, par le type acide carbonique. Mais il devrait comprendre qu'au fond ces deux types se confondent.

En effet l'acide carbonique rentre dans le type de l'eau ou l'eau rentre dans le type de l'acide carbonique, comme on veut, si l'on suppose que dans le premier le radical diatomique oxyde de carbone tient la place des 2 atomes d'hydrogène de l'eau.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\cancel{O} \qquad (\cancel{CO})''.\cancel{O}$$

Tout cela n'est donc qu'une pure question de forme, et du moment qu'on adopte l'idée de comparer beaucoup de composés organiques à un composé minéral d'une grande simplicité et d'une grande importance, on peut choisir l'eau ou on peut choisir l'acide carbonique. On a donné la préférence à l'eau pour deux raisons : d'abord parce qu'on peut comparer à l'eau beaucoup de composés minéraux qu'on pourrait difficilement comparer à l'acide carbonique; en second lieu, parce que les 2 atomes d'hydrogène de l'eau pouvant être remplacés isolément, le mode de dérivation d'une foule de composés (acides et oxydes monobasiques et leurs sels, alcools et éthers monoatomiques, etc.) se présente plus clairement et plus naturellement dans le cas de l'eau que dans le cas de l'acide carbonique.

M. Kolbe a si bien adopté l'idée fondamentale des types, que non-seulement il veut les multiplier, mais encore qu'il admet comme Gerhardt des types condensés; seulement ce ne sont pas les molécules d'eau qui se condensent, ce sont les molécules d'acide carbonique.

Si donc les idées de ce chimiste présentent quelque chose de nouveau, l'innovation réside plutôt dans la forme que dans le fond, et je crois avoir montré que la forme même n'est pas heureuse : à vrai dire, il combat les types de Gerhardt et il les contrefait.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALE

Sur un acide particulier, l'acide dianique, faisant partie du groupe des combinaisons tantaliques et niobiques,

par M. F. DE KOBELL (1).

En cherchant à préciser les caractères chimiques des tantalates et des niobates naturels actuellement connus, l'auteur a acquis la conviction que plusieurs de ces minéraux renferment un acide qui diffère à la fois de l'acide tantalique, tel qu'il est contenu dans la tantalite de Kimito, et de l'acide hyponiobique (2) contenu dans la niobite de Bodenmais.

Voici la méthode à l'aide de laquelle on peut distinguer ce nouvel acide des acides tantalique et hyponiobique.

1gr,5 des minéraux qui renferment l'un ou l'autre de ces acides sont fondus au creuset d'argent avec 12 grammes d'hydrate de potasse.

La masse est maintenue en fusion pendant 7 minutes, puis épuisée par l'eau bouillante, et la solution est étendue de manière à occuper 400 centimètres cubes, puis filtrée après le refroidissement. La liqueur est ensuite sursaturée par un acide, puis neutralisée par l'ammoniaque: il se forme un précipité qu'on laisse se déposer et qu'on agite après décantation avec de l'ammoniaque caustique. Ce traitement a pour but d'extraire du précipité de l'acide tungstique ou de l'acide molybdique qu'il pourrait renfermer, et qui aurait pu occasionner la réaction qui va être décrite.

Le précipité, épuisé par l'ammoniaque, est recueilli sur un filtre, puis déposé sur un petit entonnoir en étain qu'on façonne avec une feuille d'étain. Cet entonnoir, rempli du précipité, est ensuite placé dans une capsule de porcelaine, la feuille métallique est étalée au fond de la capsule, et le tout est additionné de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de 1,14 de densité. Après 3 minutes d'ébullition en présence de l'étain, on observe les phénomènes suivants :

1. L'acide de la *tantalite de Kimito* et celui de la *niobite de Bodenmais* colorent légèrement la liqueur en bleu (de smalt); mais lorsqu'on ajoute 10 centimètres cubes d'eau, la couleur disparaît, le précipité se dépose et la liqueur filtrée passe incolore.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 337. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Juin 1860.

(2) Voyez sur cet acide le Mémoire de M. H. Rose. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIV, p. 426, et T. LVIII, p 104.)

Digitized by Google

2. Les acides d'une *tantalite de Tammela* (dont la poudre est d'un gris noirâtre), ceux de l'*euxénite*, de l'*eschynite* et de la *samarskite* se dissolvent en 2 ou 3 minutes dans l'acide chlorhydrique, en présence de l'étain, en formant une liqueur bleu foncé trouble, mais qui s'éclaircit complétement après l'addition de 10 centimètres cubes ou d'une quantité un peu plus grande d'eau en prenant *une couleur d'un bleu saphir foncé*. Le liquide filtré présente la même teinte.

De la solution bleue l'hydrogène sulfuré précipite l'étain; après filtration, l'acide peut être obtenu en ajoutant de l'ammoniaque. Soumis à l'ébullition avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il régénère la liqueur bleue.

Lorsqu'on fait bouillir pendant 3 minutes avec de l'acide chlorhydrique des quantités égales du nouvel acide, d'acide tantalique et d'acide hyponiobique, ces trois acides donnent des liqueurs laiteuses jaunâtres; lorsqu'on ajoute ensuite de l'eau, le nouvel acide se dissout complétement, tandis que les acides tantalique et hyponiobique restent insolubles.

On peut obtenir le nouvel acide à l'état de pureté à l'aide du précipité obtenu avec la solution potassique primitive. Il suffit de faire bouillir ce précipité avec de l'acide chlorhydrique, pour en extraire une petite quantité de manganèse. L'acide ainsi purifié est blanc et prend par la calcination une légère coloration jaune, qu'il perd de nouveau après le refroidissement.

L'acide nouveau, par la propriété qu'il possède de se dissoudre en formant une liqueur bleue par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'étain, se sépare nettement de l'acide tantalique et de l'acide hyponiobique, et il est plus facile de le distinguer de ces deux acides que de distinguer ceux-ci entre eux.

L'auteur propose de nommer *acide dianique* le nouvel acide, *dianium* le radical métallique qu'il renferme, et *dianite* le minéral qui contient l'acide dianique.

Digitized by Google

CHIMIE ANALYTIQUE

Appareil pour le dosage de l'azote, par **M. W. KNOP** (1).

M. Knop a décrit une méthode et un appareil pour les dosages d'azote, méthode qu'il a appliquée, entre autres, à la détermination de la quantité d'ammoniaque contenue dans les terres arrables.

La méthode est fondée sur l'action qu'exercent les hypochlorites sur l'ammoniaque, les sels ammoniacaux et les matières organiques azotées (2). Pour mettre l'azote en liberté M. Knop emploie une dissolution concentrée d'hypochlorite de soude additionnée de soude caustique et de 2 à 3 grammes de brome par litre.

Pour la description de l'appareil, que M. Knop nomme azotomètre, nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

En ce qui concerne les résultats obtenus en appliquant cette méthode à la détermination des quantités d'ammoniaque contenues dans les terres arables, nous devons nous borner à mentionner ce fait, que dans les *terres fertiles* MM. Knop et Wolf n'ont pas trouvé des *quantités appréciables* d'ammoniaque.

Détermination des matières organiques des eaux de la Seine, de la Bièvre, etc., par **M. Émile MONNIER** (3).

L'action du permanganate de potasse sur les matières organiques d'une eau se fait généralement avec une extrême lenteur à la température ordinaire. Au contraire, à une température élevée, comprise entre 70 et 75°, la réaction marche rapidement, et l'oxydation de ces substances complexes a lieu en quelques instants.

En opérant toujours à une température fixe de 70° (4), l'auteur a obtenu les résultats suivants :

Les eaux de la Seine, à Bercy (amont), décomposent 6 milligrammes de permanganate pur par litre, et à Passy (aval), $7^{mg},1$ pour le même volume.

Les eaux insalubres de la Bièvre décomposent par litre 58 milli-

(1) *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., T. V, p. 244 et 247. Avril 1860.

(2) Wöhler, *Praktische Uebungen in der chemischen Analyse*, p. 180. Göttingen, 1853. Voir aussi les travaux de MM. Melsens et Leconte, *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 47 et 173.

(3) *Comptes rendus*, T. L, p. 1084.

(4) Le permanganate ne se décompose par la chaleur que vers 90°.

Digitized by Google

grammes de permanganate; quant aux eaux de puits, elles décomposent de 3 à 12 milligrammes par litre; les plus chargées en matières organiques sont celles de la rue Saint-Antoine.

Les eaux distillées du commerce réduisent par litre (à 70°) de 1 à 3 milligrammes de réactif; en les redistillant avec un peu de permanganate de potasse, on les obtient tout à fait privées de matières organiques.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur la constitution de la basicité de l'acide lactique, par M. H. KOLBE (1).

Dans ce mémoire, l'auteur défend l'opinion que l'acide lactique doit être envisagé comme monobasique.

Les principaux arguments qu'il fait valoir à l'appui de cette opinion sont les suivants :

1° Les acides propionique, chloropropionique, lactique, dérivent les uns des autres par substitution. Or, les deux premiers acides sont évidemment monobasiques; l'acide lactique doit l'être de même.

Dans la discussion à laquelle il se livre sur ce sujet, l'auteur s'élève contre l'idée d'attribuer deux formules rationnelles et deux noms à un seul et même composé.

M. Kolbe envisage l'acide propionique et l'acide lactique comme des dérivés de l'acide carbonique. Ces acides se forment, d'après lui, par suite du remplacement d'un des atomes d'oxygène situés en dehors du radical par de l'éthyle dans le premier cas, et par de l'oxyéthyle dans le second.

Acide carbonique		$[C^2O^2].O^2$
Acide éthylcarbonique (propionique)	$HO.\ (C^4H^5)$	$[C^2O^2].O,$
Acide oxyéthylcarbonique (lactique)	$HO.\left(C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\HO^2\end{matrix}\right.\right)$	$[C^2O^2].O.$

2° On ne connaît aucun lactate neutre renfermant deux atomes d'oxyde. A la vérité, MM. Engelhardt et Maddrell ont décrit un lactate cuivrique renfermant deux atomes de cuivre; mais M. Kolbe n'admet pas que ce sel de cuivre, séparé par lévigation d'autres sels de cuivre nsolubles formés en même temps que lui, soit un composé bien défini. Il n'attache pas plus d'importance au lactate distanneux $2SnO,C^6H^4O^4$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 223. [Nouv. sér., T. XXXVII.] Février 1860.

Digitized by Google

décrit et analysé par MM. Engelhardt et Maddrell d'un côté, et par M. Brüning de l'autre. Selon nous, l'existence de ce lactate distanneux ne saurait être mise en doute.

3° On ne connaît aucun éther lactique neutre renfermant deux atomes d'oxyde d'éthyle basique. M. Kolbe n'admet pas que le lactate diéthylique décrit par M. Wurtz (1) soit réellement un éther lactique. Il envisage ce composé comme l'éther de l'acide éthyl-lactique, qu'il nomme oxyéthylpropionique. D'accord. On peut aussi dire que l'éther oxalique est l'éther de l'acide oxalovinique, et que l'éther sulfatique est l'éther de l'acide sulfovinique.

4° On ne connaît ni un acide amidé ni une diamide de l'acide lactique. La lactaméthane de M. Wurtz, que ce chimiste compare à l'oxaméthane, n'est autre chose que l'amide de l'acide éthyl-lactique (oxyéthylpropionique). Sous l'influence de la potasse, cette amide doit se dédoubler en acide oxyéthylpropionique et en ammoniaque.

Les prévisions de M. Kolbe étaient exactes en ce qui concerne ce dédoublement, et nous envisagerons volontiers le composé en question comme l'amide éthyl-lactique. Mais rien n'empêche, d'un autre côté, de la comparer à l'oxaméthane, qu'on pourrait aussi envisager comme l'amide éthyloxalique.

M. Wurtz invoque en faveur de son opinion sur la nature bibasique de l'acide lactique (2) l'existence d'un composé qu'il appelle éther lactobutyrique, et qu'il a obtenu en chauffant l'éther chloropropionique avec une solution alcoolique de butyrate de potasse. M. Kolbe pense que ce composé ne possède point la constitution que M. Wurtz lui attribue. S'il constituait réellement l'éther lactobutyrique, il devrait se dédoubler sous l'influence de la potasse en acide butyrique et en acide lactique. M. Kolbe prévoit au contraire qu'il donnera dans ces circonstances de l'acide propionique et de l'acide oxybutyrique, et l'envisage comme de l'acide propionique dans lequel 1 atome d'hydro-

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 594.

(2) Dans mes premières communications j'avais employé le mot *bibasique* dans le sens de diatomique, ces deux expressions ayant été considérées jusque-là comme synonymes. Je fais aujourd'hui une distinction entre ces mots (voir le Mémoire suivant), et j'ai insisté, il y a déjà plus d'un an, sur l'utilité de cette distinction. En effet, dans ma note sur la basicité des acides, après avoir fait remarquer que l'acide glycérique de M. Debus est triatomique, quoique monobasique, je m'exprimais ainsi : « Les considérations qui précèdent font voir que la capacité de saturation des acides pour les bases n'est point toujours en rapport avec leur complication moléculaire et leur nature polyatomique, et qu'il y a dans certains cas une distinction à faire entre les termes polyatomique et polybasique, le terme polybasique étant pris dans le sens le plus restreint du mot. » (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LVI, p. 345. Juillet 1859.)

Digitized by Google

gène a été remplacé par 1 atome d'oxybutyryle $C^6\left(\begin{matrix}H^6\\HO^2\end{matrix}\right)C^2O^2$. En conséquence, il nomme le composé dont il s'agit *éther oxybutyroxylpropionique* et représente sa constitution par la formule :

$$C^4H^5O.C^4\left\{\left[C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\H^6\\HO^2\end{matrix}\right\}C^2O^2\right]\right\}[C^2O^2],O.$$

La supposition que fait ici M. Kolbe concernant le dédoublement de ce composé est inexacte, ainsi que cela résulte des expériences de M. Wurtz. (*Voir le Mémoire suivant.*)

Recherches sur l'acide lactique, par **M. Ad. WURTZ** (1).

En traitant le lactate de chaux bien sec par le perchlorure de phosphore, M. Wurtz a obtenu en 1858 un chlorure diatomique $(C^2H^4O)''Cl^2$ qu'il a nommé chlorure de lactyle, et qui est identique avec le chlorure de propionyle chloré $(C^3H^4ClO)'Cl$ (Kolbe). L'action de l'alcool sur ce chlorure fournit l'éther $\left.\begin{matrix}C^3H^4O\\C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}O$ que M. Wurtz a nommé éther chlorolactique et qui, d'après les recherches de M. Ulrich (2), est identique à l'éther chloropropionique. En faisant réagir cet éther sur l'éthylate de soude, M. Wurtz a obtenu le lactate diéthylique $\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$. D'un autre côté, en faisant réagir le même éther sur une solution alcoolique de butyrate de potasse, l'auteur a préparé l'éther lactobutyrique $\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)''\\(C^4H^7O)'\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O^2$. Ces deux dernières réactions et les produits qui en résultent ont été décrits sommairement dans le premier volume de ce Recueil (p. 594). Nous complétons aujourd'hui ces premières indications d'après le mémoire récemment publié par l'auteur dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

L'éther lactique est décomposé par la potasse caustique; de l'alcool est mis en liberté, et il se forme un acide qui sature la potasse; ce acide est l'acide éthyl-lactique. On a analysé sa combinaison avec la chaux; les nombres obtenus conduisent à la formule :

$$C^5\ CaO^3 = \left.\begin{matrix}C^3H^4O\\C^2H^5\\Ca\end{matrix}\right\}O^2$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIX, p. 161. Juin 1860.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 388.

Digitized by Google

Ce sel se dissout très-facilement dans l'eau; la solution aqueuse le laisse déposer en croûtes cristallines et non pas en mamelons comme la solution alcoolique. Il est d'ailleurs moins soluble dans l'alcool absolu que dans l'eau; l'éther le précipite de sa solution alcoolique concentrée.

L'éthyl-lactate de zinc ne cristallise pas, mais se dessèche en une masse gommeuse.

Cet acide est probablement l'analogue des acides décrits par M. Heintz sous les noms d'acides *éthoxacétique* et *méthoxacétique*. Selon M. Wurtz, ceux-ci constituent les acides éthylglycolique et méthylglycolique.

A la vérité, M. Heintz rejette cette hypothèse, par la raison que ces acides, traités par la potasse, ne fournissent pas d'acide glycolique; mais M. Wurtz fait observer qu'il ne saurait en être ainsi, puisque l'éthylglycolate de potassium ne peut point échanger son éthyle contre du potassium, ou, en un mot, parce que le glycolate dipotassique n'existe pas.

Par la même raison, l'éther lactique $\left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^4\text{O}\\(\text{C}^2\text{H}^5)^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2$ ne se dédouble point sous l'influence de la potasse en lactate de potasse et en alcool : il n'existe point de lactate dipotassique correspondant au lactate diéthylique; cet éther ne peut échanger qu'un équivalent d'éthyle contre un équivalent de potassium :

$$\left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^4\text{O}\\\text{C}^2\text{H}^5\\\text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{O}^2 + \left.\begin{matrix}\text{K}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} = \left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^4\text{O}\\\text{C}^2\text{H}^5\\\text{K}\end{matrix}\right\}\text{O}^2 + \left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}$$

Il y a évidemment dans l'éther lactique deux groupes éthyliques, mais sous l'influence de la potasse, un seul de ces groupes peut être enlevé; sous d'autres influences, comme par l'action de l'acide chlorhydrique, on parviendrait peut-être à enlever le second groupe éthylique à l'acide éthyl-lactique.

Lactaméthane ou *amide éthyl-lactique.* — Lorsqu'on traite l'éther lactique par l'ammoniaque, on n'observe pas une réaction immédiate, mais au bout de 24 à 48 heures, la couche huileuse a disparu, et il se forme de l'alcool et une amide de l'acide éthyl-lactique.

L'évaporation au bain-marie de la liqueur ammoniacale fournit cette substance à l'état de pureté.

Elle se présente sous forme de larges lames brillantes, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui fondent de 62 à 63° en un liquide incolore bouillant à 219°.

Digitized by Google

Sa formule est $\overline{C}^5H^{11}Az\overline{O} = \left.\begin{matrix}(\overline{C}^3H^4\overline{O})''H^2Az\\ \overline{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\overline{O}$.

La combinaison est rapportée au type oxyde ammonium hydraté, et elle est analogue à l'oxaméthane ou éther oxamique.

Elle se dédouble en présence de la potasse en ammoniaque et en éthyl-lactate de potasse.

$$\left.\begin{matrix}(\overline{C}^3H^4\overline{O})''H^2Az\\ \overline{C}^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(\overline{C}^2H^4\overline{O})\\ \overline{C}^2H^5\\ K\end{matrix}\right\}O^2 + AzH^3.$$

Éther lactobutyrique. — L'auteur insiste surtout sur le dédoublement de cette substance sous l'influence d'un excès de potasse. Il se forme dans ces circonstances de l'alcool, du butyrate et du lactate de potasse, selon l'équation :

$$\left.\begin{matrix}\overline{C}^3H^4\overline{O}\\ \overline{C}^4H^7\overline{O}\\ \overline{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\overline{O}^2 + 2KH\overline{O} = \left.\begin{matrix}\overline{C}^3H^4\overline{O}\\ H\\ K\end{matrix}\right\}\overline{O}^2 + \left.\begin{matrix}\overline{C}^4H^7\overline{O}\\ K\end{matrix}\right\}\overline{O} + \left.\begin{matrix}\overline{C}^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}\overline{O}$$

Ce corps donne, avec l'ammoniaque, une amide qui n'a pas encore été analysée.

M. Wurtz conclut de ces expériences que l'acide lactique est un acide diatomique de la forme :

$$\left.\begin{matrix}(\overline{C}^3H^4\overline{O})''\\ H\\ H\end{matrix}\right\}\overline{O}^2.$$

M. Kolbe, au contraire, le considère comme un acide monobasique. Il fait remarquer les liens étroits de parenté qui existent entre l'acide propionique, l'acide chloropropionique et l'acide lactique, composés qui dérivent les uns des autres par de simples procédés de substitution. Les premiers sont monobasiques; l'acide lactique doit l'être de même. M. Wurtz répond qu'il ne faut pas oublier d'un autre côté que l'acide lactique dérive aussi du propylglycol, composé diatomique, par un simple procédé de substitution :

$$\left.\begin{matrix}\overline{C}^3H^6\\ H^2\end{matrix}\right\}\overline{O}^2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overline{C}^3H^4\overline{O}\\ H^2\end{matrix}\right\}\overline{O}^2.$$

Propylglycol. Acide lactique.

Il ajoute que l'acide lactique ne dérive pas de l'acide monochloropropionique, par un procédé de substitution analogue et comparable à celui par lequel l'acide monochloropropionique dérive de l'acide propionique. Ici le chlore se substitue à l'hydrogène; dans l'autre cas, au contraire, il est remplacé par le résidu $H\overline{O} = H^2\overline{O} - H$; et cette addition, ce mode particulier de substitution peut bien amener un changement

Digitized by Google

de type. Au reste, l'auteur fait remarquer qu'à l'exemple de Gerhardt il n'envisage les formules que comme un moyen d'exprimer le mode de dérivation, les réactions des corps, et qu'il ne partage pas l'avis de M. Kolbe, qui s'efforce d'exprimer à l'aide de formules rationnelles le groupement réel des atomes.

Par des formules rationnelles, on exprime simplement *certaines réactions*; tout le monde conviendra qu'il est impossible d'exprimer *toutes* les réactions par une même formule. Il est donc permis d'attribuer à un même corps plusieurs formules rationnelles, suivant les réactions qu'on veut exprimer.

L'acide lactique se rapproche des acides bibasiques par ce caractère qu'il peut se transformer en acide anhydre par la simple élimination d'une molécule d'eau, sans que sa propre molécule se double :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^6O^3} = \underset{\text{Lactide.}}{C^3H^4O^2} + H^2O.$$

Il serait impossible de citer un seul acide monoatomique qui possède ce caractère par lequel l'acide lactique se rapproche des acides tartrique et oxalique.

Le lactate monopotassique est neutre, il est vrai, tandis que l'oxalate monopotassique est acide. Des 2 atomes d'hydrogène typique de l'acide lactique, un seul peut être remplacé par un métal alcalin, tandis que les 2 atomes d'hydrogène typique de l'acide oxalique peuvent être remplacés par un métal alcalin. Cela est vrai, mais l'auteur fait remarquer que l'hydrogène typique n'est pas toujours et nécessairement de l'hydrogène basique. Plus le radical est oxygéné, plus l'hydrogène typique tend à devenir hydrogène basique. M. Wurtz croit nécessaire d'établir une différence entre le mot diatomique (qui s'applique à la complication moléculaire) et le mot bibasique (qui s'applique à la capacité de saturation).

Du reste, si les 2 atomes d'hydrogène typique de l'acide lactique ne peuvent être remplacés par 2 atomes d'un métal électropositif, ils peuvent être remplacés en entier par un métal électronégatif, tel que l'étain.

Somme toute, l'acide lactique est diatomique, quoique dans la généralité des cas il ne soit que monobasique. Rien ne serait, d'ailleurs, plus facile que d'exprimer par la formule typique elle-même ce double caractère de l'acide lactique, en écrivant cette formule :

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}(C^3H^4O)'' \\ H \\ H\end{matrix}\right]''' \\ \\ \end{matrix}\right\} O^2 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}H \\ (C^3H^4O)'' \\ H\end{matrix}\right]''' \\ \\ \end{matrix}\right\} O^2.$$

Digitized by Google

L'atome d'hydrogène qui est remplaçable par un métal est celui qui est placé en dehors du radical triatomique; celui qui en fait partie peut être remplacé par de l'étain, ou encore par un radical organique électronégatif, tel que le butyryle. Lorsqu'à ce dernier atome d'hydrogène on substitue de l'éthyle, on obtient l'acide éthyl-lactique. En remplaçant au contraire par de l'éthyle l'autre atome d'hydrogène, on obtiendrait le lactate monoéthylique, qui est sans doute l'éther lactique découvert par M. Strecker.

Enfin, la nature diatomique de l'acide lactique est confirmée par l'existence d'un lactate diéthylique, de la lactaméthane ou amide éthyl-lactique, que l'auteur compare à l'oxaméthane, enfin de l'éther lactobutyrique. S'il existe d'une part, entre l'acide lactique et l'acide oxalique, et d'autre part, entre la lactaméthane et l'oxaméthane, certaines différences de propriétés, elles tiennent à la nature différente des radicaux oxygénés lactyle $(\cancel{C}^3H^4\cancel{O})''$ et oxalyle $(\cancel{C}^2\cancel{O}^2)''$, ce dernier étant plus électronégatif que le premier. Mais les composés dont il s'agit sont exactement comparables au point de vue de la complication moléculaire. Ils appartiennent au même type.

Sur la nature de l'acide allophanique, par **M. Ad. BAEYER** (1).

On sait qu'en faisant réagir les vapeurs d'acide cyanique sur l'alcool, MM. Liebig et Wöhler ont obtenu une combinaison qu'ils ont d'abord envisagée comme de l'éther cyanique, mais qu'ils ont reconnu depuis être l'éther d'un acide particulier, qui a reçu le nom d'acide *allophanique*.

Gerhardt a comparé l'acide allophanique à l'acide carbamique, et l'a dérivé du carbonate d'urée, comme l'acide carbamique dérive du bicarbonate d'ammoniaque. Le fait du dédoublement des allophanates par l'action de la chaleur en carbonates et en urée donne un appui expérimental à cette manière de voir.

Mais l'acide allophanique possède un autre mode de dédoublement. Son éther se décompose, lorsqu'on le chauffe, en acide cyanurique et en alcool, et, lorsqu'on le traite par les alcalis, en cyanurate et en alcool. Ce mode de dédoublement peut conduire à une nouvelle théorie concernant la nature de l'acide allophanique, théorie qui embrasse non-seulement les faits actuellement connus, mais encore ceux qui seront exposés ci-après.

(1) Mémoire présenté à l'Académie royale des sciences de Bruxelles en août 1859. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 156. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Mai 1860.

Digitized by Google

Jusqu'ici on n'a étudié que l'action de l'acide cyanique sur les alcools monoatomiques : l'auteur a fait réagir cet acide sur le glycol et sur la glycérine.

La glycérine absorbe facilement les vapeurs d'acide allophanique et se convertit en une masse blanche visqueuse. Cette masse se dissout dans l'alcool en laissant une petite quantité de cyamélide, et la solution alcoolique saturée à chaud fournit, par le refroidissement, de petits mamelons transparents. Convenablement purifiés, ces cristaux offrent une composition exprimée gar la formule

$$C^{10}H^{10}O^{10}Az^2.$$

La nouvelle matière est formée par l'addition directe de 2 molécules d'acide cyanique à 1 molécule de glycérine :

$$2(C^2AzHO^2) + C^6H^8O^6 = C^{10}H^{10}O^{10}Az^2.$$

L'allophanate de glycérine ne possède ni odeur, ni saveur. Il se dissout lentement mais abondamment dans l'eau, et assez facilement dans l'alcool bouillant, dont il se sépare en mamelons par le refroidissement. Il fond à 160°. A une température plus élevée, il se décompose en répandant l'odeur de la corne brûlée. Les acides sulfurique et nitrique concentrés le détruisent en dégageant de l'acide carbonique. La baryte le décompose déjà à froid en formant du carbonate de baryte, de la glycérine et de l'urée. La potasse alcoolique le décompose également : il paraît se former dans cette réaction de l'éthylcarbonate de potasse.

Le glycol absorbe les vapeurs d'acide cyanique avec plus d'énergie que la glycérine. On obtient une masse solide blanche, soluble dans l'alcool bouillant, qui laisse déposer, par le refroidissement, des lames incolores et brillantes d'allophanate de glycol.

Ce composé renferme $C^8H^8O^8Az^2$, et se forme en vertu de la réaction suivante :

$$2(C^2AzHO^2) + C^4H^6O^4 = C^8H^8O^8Az^2.$$

Il se dissout plus facilement dans l'alcool et dans l'eau que l'allophanate de glycérine. A 160°, il fond, sans décomposition, en un liquide incolore qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. A une température plus élevée, il dégage du carbonate d'ammoniaque et un liquide épais, tandis qu'il reste une petite quantité d'acide cyanurique. Les acides concentrés le décomposent. Avec l'hydrate de baryte et la potasse alcoolique, il se comporte comme la combinaison glycérique.

La formation des combinaisons qui viennent d'être décrites répond à celle de l'éther allophanique lui-même.

2 molécules d'acide cyanique s'unissent à 1 molécule d'un alcool, peu

Digitized by Google

importe que celui-ci soit monoatomique, diatomique ou triatomique.

D'après cela, l'acide allophanique peut être comparé à l'acide cyanurique. De même que ce dernier se forme par la réunion de 3 molécules d'acide cyanique, l'acide allophanique se forme par la réunion de 2 molécules d'acide cyanique et de 1 molécule d'un alcool, celui-ci prenant dans l'acide allophanique la place qu'occupe la troisième molécule d'acide cyanique dans l'acide cyanurique. Quant à l'acide cyanurique, on peut l'envisager soit comme résultant d'une addition moléculaire (d'acide cyanique), soit comme 3 molécules d'ammoniaque qui sont réunies par autant de molécules de carbonyle, soit comme un acide triatomique renfermant le radical triatomique Cy^3 du chlorure de cyanogène.

Les formules suivantes expriment, d'après ces trois points de vue, la constitution de l'acide cyanurique :

Acide cyanurique.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}Cy^{\prime\prime\prime}\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$$

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\cancel{CO}\\H\end{matrix}\right\}Az$$

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\cancel{CO}\\\cancel{CO}\end{matrix}\right\}Az$$

Allophanate d'éthyle.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Allophanate de glycol.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

$$\left.\begin{matrix}\cancel{CO}\\H\end{matrix}\right\}Az$$

$$\left.\begin{matrix}\cancel{CO}\\C^4H^4\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

D'après ces formules, on voit que les combinaisons allophaniques peuvent être comparées à l'acide cyanurique, si l'on envisage cet acide soit comme de l'acide cyanique trois fois condensé, soit comme une triamine.

L'acide cyanique agit sur l'acide eugénique comme il agit sur les alcools. 2 molécules d'acide cyanique se condensent avec 1 molécule d'acide eugénique pour former une masse épaisse qui, dissoute dans l'alcool bouillant, se sépare par le refroidissement en longues aiguilles brillantes. Cette substance est l'allophanate d'acide eugénique $C^{24}H^{14}Az^2O^8$, formé en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Acide cyanique.}}{2(C^2HAzO^2)} + \underset{\text{Acide eugénique.}}{C^{20}H^{12}O^4} = \underset{\text{Allophanate d'acide eugénique.}}{C^{24}H^{14}Az^2O^8}.$$

Digitized by Google

L'acide eugénallophanique, insoluble dans l'eau, se dissout difficilement dans l'alcool froid, abondamment dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il possède une grande tendance à cristalliser. Les cristaux sont soyeux, inaltérables à l'air, sans odeur et sans saveur. Les acides concentrés les décomposent : l'hydrate de baryte les dédouble en eugénate et allophanate de baryte.

Lorsqu'on le chauffe, l'acide eugénallophanique se décompose en acide eugénique et en acide cyanurique.

La manière dont l'acide eugénique se comporte dans la réaction qui vient d'être décrite, semble indiquer que cet acide possède le caractère d'un alcool, dans cette circonstance au moins. On sait, en effet, que les aldéhydes ne se combinent pas à l'acide cyanique, mais qu'ils forment des acides trigéniques en même temps que de l'acide carbonique est éliminé. En opérant sur l'aldéhyde ordinaire, MM. Liebig et Wöhler ont obtenu l'acide trigénique, et en employant l'aldéhyde valérique, l'auteur a préparé un acide trigénique correspondant :

$$C^{10}H^{10}O^2 + 3(C^2AzHO^2) = C^2O^4 + C^{14}H^{13}Az^3O^4.$$

On peut envisager cette substance comme de l'acide cyanurique dans lequel un radical carbonyle est remplacé par C^4H^4 ou par $C^{10}H^{10}$.

Acide cyanurique.	Acide trigénique.	Acide valérotrigénique.
$Az\frac{H}{H}$	$Az\frac{H}{H}$	$Az\frac{H}{H}$
$Az\frac{\cancel{CO}}{H}$	$Az\frac{\cancel{CO}}{H}$	$Az\frac{\cancel{CO}}{H}$
$Az\frac{\cancel{CO}}{\cancel{CO}}$	$Az\frac{\cancel{CO}}{C^2H^4}$	$Az\frac{\cancel{CO}}{C^5H^{10}}$

Faits pour servir à l'histoire de l'acide tannique,
par M. W. KNOP (1).

Dans cette note l'auteur décrit une combinaison d'acide tannique, d'acétone et d'ammoniaque, qu'il a obtenue de la manière suivante : 1 partie d'acide tannique pur est dissoute dans 5 à 6 parties d'acétone, et cette solution, portée à l'ébullition, est additionnée d'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide exhale une odeur fortement ammoniacale. Ainsi traitée, la solution se partage en deux couches ; la couche supérieure est de l'acétone ; la couche inférieure constitue une solution brune, épaisse, de la nouvelle combinaison. On traite celle-ci par 4 à 5 fois son volume d'alcool absolu qui lui enlève l'eau, et on répète ce traitement en remuant avec une baguette de verre. A l'aide de ces

(1) *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., T. V, p. 278. Avril 1860.

Digitized by Google

lavages à l'alcool on finit par obtenir une matière pulvérulente qu'on recueille et qu'on abandonne pendant longtemps dans une atmosphère sèche. C'est une masse brunâtre, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu, inaltérable à l'air, et dont l'auteur représente la composition par la formule : $C^{42}H^{25}AzO^{26} = 2(C^{18}H^{8}O^{12}) + C^{6}H^{6}O^{2} + AzH^{3}$.

Solubilité du glucose dans l'alcool, par M. F. ARTMON (1).

Voici, d'après l'auteur, les quantités de glucose que dissolvent 100 grammes d'alcool de concentration diverse à la température de 14° Réaumur.

Les solutions ont été saturées par l'introduction successive de petites portions de glucose desséché et finement pulvérisé.

100 parties	d'alcool	d'une densité de	0,837	dissolvent	1,95	part. de glucose
100	—	—	0,880	—	9,30	—
100	—	—	0,910	—	17,74	—
100	—	—	0,950	—	36,45	—

Ces solutions abandonnées à elles-mêmes ont laissé déposer de petites quantités de glucose cristallisé, de telle sorte qu'au bout de quelque temps elles n'en renfermaient plus que les quantités suivantes :

l'alcool de	0,837	renfermait	1,94 %	de glucose
—	0,880	—	8,10	—
—	0,910	—	16,00	—
—	0,950	—	32,50	—

Ces derniers nombres représentent, d'après l'auteur, la vraie solubilité du glucose dans l'alcool.

Sur un alcaloïde contenu dans le coca, par M. F. WOEHLER (2).

On sait que l'habitude de mâcher les feuilles de coca (différentes espèces du genre *Erythroxylon*), mêlées à une petite quantité de chaux ou de cendres, est très-répandue parmi les Indiens du Pérou et dans les pays de l'Amérique méridionale. On attribue à cette préparation des effets physiologiques extraordinaires. Son abus donne lieu à des accidents analogues à ceux que déterminent les poisons narcotiques.

Ayant eu à sa disposition une grande quantité de feuilles de coca (3),

(1) *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., T. V, p. 292. Avril 1860.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 213. [Nouv. sér., T. XXXVIII.] Mai 1860.

(3) Rapportées de Lima par M. le Dr Scherzer, attaché à l'expédition de la frégate autrichienne *Novara*.

Digitized by Google

M. Niemann a réussi à retirer de cette plante un nouvel alcaloïde auquel il a donné le nom de *cocaïne*. Ce chimiste emploie le procédé suivant pour préparer la nouvelle base :

Les feuilles de coca coupées sont mises en digestion pendant plusieurs jours avec de l'alcool à 85 %, additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique. Au bout de ce temps la solution, brun verdâtre, est séparée par expression, filtrée et traitée par un lait de chaux.

Diverses substances se précipitent, notamment une portion de la chlorophylle et une cire qu'on peut obtenir parfaitement incolore. La liqueur alcaline ainsi préparée est neutralisée par l'acide sulfurique après la filtration; l'alcool est chassé par distillation et finalement par évaporation au bain-marie. Le résidu repris par l'eau cède à celle-ci du sulfate de cocaïne, tandis qu'il reste une masse d'un noir verdâtre et demi-liquide renfermant le reste de la chlorophylle.

De la solution le carbonate de soude précipite la cocaïne sous forme d'un dépôt brun; on épuise celui-ci par l'éther, qui abandonne, par l'évaporation, la nouvelle base sous forme amorphe. On purifie ce produit par plusieurs traitements à l'alcool.

La cocaïne cristallise en petits prismes incolores et inodores. Peu soluble dans l'eau, elle se dissout plus facilement dans l'alcool et très-facilement dans l'éther. Elle possède une réaction fortement alcaline et une saveur légèrement amère. A l'endroit où elle touche la langue, cet organe devient insensible d'une manière passagère.

La cocaïne fond à 98° et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une température plus élevée, elle se décompose.

Elle neutralise complétement les acides, mais ses sels cristallisent difficilement. Le chlorhydrate est celui qu'on obtient le plus aisément en cristaux.

La cocaïne offre une grande ressemblance avec l'atropine. Toutefois les deux substances sont essentiellement distinctes par leur composition. Le chlorhydrate double de cocaïne et d'or présente cette particularité curieuse qu'en se décomposant par la chaleur, il donne une grande quantité d'acide benzoïque. La cocaïne ne paraît d'ailleurs pas agir sur la pupille.

Sur la fermentation alcoolique, par M. G. LUNGE (1).

L'auteur commence par un historique très-étendu de la question

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVIII, p. 385. 1859. Nos 23 et 24.

Digitized by Google

des fermentations. A la suite de cet exposé, il formule les propositions suivantes, comme étant aujourd'hui positivement établies par l'observation :

1° Les sucres ont besoin, pour fermenter, de la présence d'une quantité considérable d'eau, d'une petite quantité de levûre, et d'une température comprise entre 5 et 50° centigrades.

2° Le sucre de canne et le sucre de lait ne sont pas directement fermentescibles. Le sucre de fruits et de raisin, le caramel, la mannite, la glycérine, etc., le sont au contraire immédiatement.

3° La fermentation alcoolique est ordinairement accompagnée de la production de levûre, quand même cette dernière n'a pas été ajoutée directement.

4° La levûre est formée des cellules d'un végétal de l'organisation la plus élémentaire.

5° La levûre de bière, celle du vin et celle du suc des autres fruits se présentent au microscope avec des caractères identiques.

6° Le sucre ne se dédouble pas seulement en acide carbonique et alcool, mais il se forme plusieurs autres produits accessoires constants (acide succinique, glycérine).

A côté de ces propositions qui lui paraissent acquises à la science, M. Lunge place plusieurs questions qui, selon lui, ne sont pas résolues.

1° L'air (l'oxygène) est-il nécessaire pour la fermentation, et un air quelconque peut-il servir?

2° La présence de la levûre, ou en général d'un corps albuminoïde, est-elle nécessaire?

3° Comment la levûre agit-elle?

Les expériences de l'auteur ont eu pour but de résoudre la seconde de ces questions.

Il a employé, comme corps fermentescibles, le glucose du commerce, le sirop d'amidon et la mannite.

Il a obtenu, comme Döbereiner, des fermentations avec production de levûre, en mettant du sirop d'amidon, additionné d'une petite quantité de tartrate d'ammoniaque, en présence du charbon animal ou de charbon du tilleul lavé et pulvérisé.

Le glucose, dans les mêmes circonstances, n'a donné qu'une fermentation très-faible, probablement à cause de la basse température de la saison. Il s'est produit cependant des quantités notables de globules de levûre.

Le glucose, en présence de l'émulsine, n'a pas non plus fermenté, ou n'a fermenté que d'une manière très-faible. Le microscope a mon-

Digitized by Google

tré beaucoup de globules de levûre. Dans les mêmes circonstances, M. Schmidt (1) avait remarqué une vive fermentation sans qu'il y ait eu trace de levûre dans le dépôt formé, et n'avait pu constater la présence de la levûre qu'au bout d'un certain temps.

Lorsqu'on a fait bouillir le liquide pendant longtemps et qu'on a laissé rentrer l'air à travers un tampon de coton, on n'a observé qu'une seule fois une fermentation.

Enfin, ayant répété les expériences de M. Berthelot sur la fermentation de la mannite en présence de la gélatine, l'auteur a reconnu qu'il se produit de l'alcool, avec dégagement de gaz, sans qu'il se montre, dans la liqueur, des globules de levûre; il a observé un grand nombre de bactéridées.

CHIMIE ANIMALE.

Sur un mode de décomposition remarquable de la tyrosine, par M. A. FROEHDE (2).

Lorsqu'on dissout de la tyrosine dans de l'acide sulfurique étendu et que l'on ajoute au mélange des fragments de bichromate de potasse, il se produit une vive réaction accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'une forte odeur d'acide cyanhydrique et d'hydrure de benzoyle. En distillant et en saturant le produit acide par le carbonate de soude, on a pu séparer une certaine quantité d'hydrure de benzoyle. On a pu aussi reconnaître, à l'aide des réactions connues, la présence de l'acide cyanhydrique, et on a réussi à séparer, de la solution saturée par le carbonate de soude, les acides benzoïque, acétique et formique.

Ces produits, sauf l'hydrure de benzoyle et l'acide benzoïque qui en dérive, sont les mêmes que ceux que fournit l'oxydation du glycocolle. On peut donc supposer que la réaction commence par un dédoublement de la tyrosine en essence d'amandes amères et en glycocolle, selon l'équation

$$(1)\quad \underset{\text{Tyrosine.}}{C^{18}H^{11}AzO^6} = \underset{\text{Essence d'amandes amères.}}{C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^4H^5AzO^4};$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXI, p. 168.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 483. 1860. Nos 7 et 8.

Digitized by Google

et qu'elle s'achève par l'oxydation du glycocolle, selon l'équation

$$(2)\quad \underset{\text{Glycocolle.}}{3C^4H^5AzO^4} + 4O + 4HO = 2CO^2 + C^4H^4O^4 + 2C^2HAz + C^2H^2O^4 + 8HO + AzH^3.$$

Si l'équation (1) représente la constitution de la tyrosine, elle montre l'existence de relations très-intimes entre ce corps et l'acide hippurique, qui n'en diffère d'ailleurs que par deux atomes d'hydrogène en moins. On serait, d'après cela, porté à supposer que la tyrosine peut être éliminée de l'économie à l'état d'acide hippurique, et que si les matières grasses se produisent aux dépens des matières albuminoïdes, la tyrosine est précisément un des résidus de la réaction. Il sera facile de vérifier la première partie de cette hypothèse en ingérant dans l'économie la nitrotyrosine, qui devra se retrouver dans les urines à l'état d'acide nitrohippurique.

Sur les produits d'oxydation de la légumine et de la gélatine, par M. A. FROEHDE (1).

Dans la première partie de son travail (2), M. Froehde a fait voir que la légumine fournit, par l'oxydation à l'aide de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, l'acide benzoïque et les acides gras, depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caprylique. Il ajoute aujourd'hui à ces produits le valéronitrile, l'acétonitrile, et un autre nitrile intermédiaire, le butyronitrile ou le propionitrile.

La gélatine donne, dans les mêmes circonstances, outre les acides gras, l'acide cyanhydrique et l'hydrure de benzoyle, les nitriles acétique, propionique, butyrique et valérique (cyanures de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle), c'est-à-dire les mêmes corps que la légumine. Le valéro-acétonitrile de M. Schlieper (3) paraît être, d'après l'auteur, un mélange de valéronitrile et d'acide benzoïque formé par l'oxydation de l'hydrure de benzoyle qui a passé à la distillation avec le valéronitrile.

A l'occasion de la séparation par la distillation fractionnée des nitriles précédents, l'auteur fait observer que leurs points d'ébullition concordent presque exactement avec ceux des alcools renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIX, p. 303. 1860. N° 5.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 43.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXIX, p. 1.

Digitized by Google

Sur un nouvel acide aromatique et son aldéhyde contenus dans les produits d'oxydation des substances albuminoïdes et de la gélatine, par **M. A. FROEHDE** (1).

Parmi les produits d'oxydation neutres et volatils des matières albuminoïdes, MM. Schlieper et Guckelberger ont signalé, indépendamment des nitriles et de l'essence d'amandes amères (2), un corps doué de l'odeur de l'essence de cannelle. D'après l'auteur, ce corps possède, comme l'hydrure de benzoyle, les propriétés d'une aldéhyde, et est capable de se transformer par l'oxydation en un acide qui existe, de même que l'acide benzoïque, dans les produits d'oxydation des matières albuminoïdes et de la gélatine.

L'auteur a réussi à séparer le nouvel acide de l'acide benzoïque à l'aide du procédé suivant : Les liqueurs obtenues en distillant la gélatine avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique ont été neutralisées par le carbonate de soudé, et la solution a été soumise à la distillation pour séparer les nitriles et les huiles aromatiques. Après cette opération, la liqueur a été réduite à un petit volume par l'évaporation au bain-marie et traitée par l'acide sulfurique étendu : des acides solides se sont séparés et ont été recueillis sur un filtre. Ces acides renferment de l'acide benzoïque et le nouvel acide. Lorsqu'on les traite sur le filtre par de l'eau bouillante, l'acide benzoïque se dissout, et le nouvel acide fond et se solidifie par le refroidissement. C'est ainsi qu'on a pu le séparer.

En opérant sur un kilogramme de gélatine, on a obtenu $0^{gr},96$ du nouveau corps, qui a reçu le nom d'*acide collique*. Son point de fusion est situé à 97° et son point de solidification à 93-94°. A une haute température il se sublime. Il se dissout facilement dans l'éther et difficilement dans l'eau froide et dans l'eau chaude. Il possède une saveur acide et piquante. Sa composition paraît exprimée par la formule $C^{12}H^4O^4$, qui en ferait un homologue de l'acide benzoïque.

L'aldéhyde de l'acide collique ou l'hydrure de collyle se rencontre également parmi les produits d'oxydation de la gélatine et des substances albuminoïdes. C'est une huile épaisse, rougeâtre lorsqu'elle a été exposée au contact de l'air, incolore après la rectification et douée d'une odeur analogue à celle de l'essence de cannelle. Avec l'ammoniaque, elle donne une substance blanche cristalline, probablement analogue à l'hydrobenzamide. Enfin l'auteur admet encore l'existence d'un troi-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 344.

(2) Voir page 377.

Digitized by Google

sième acide solide et aromatique parmi les produits d'oxydation de la gélatine et des matières albuminoïdes. Il l'a trouvé dans le résidu solide qui est demeuré sur le filtre après la dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau chaude et la fusion de l'acide collique. Cet acide est peut-être de l'acide toluique $C^{16}H^{8}O^{4}$.

Réaction particulière de l'oxyd de cuivre sur les matières protéiques par MM. A. VOGEL et C. REISCHAUER (1).

La peau des doigts qui a été pendant quelque temps en contact avec une solution concentrée de nitrate de cuivre, et qu'on humecte ensuite avec de la soude, se colore en violet. Les plumes et la fibroïne de la soie se comportent de même.

Lorsqu'on fait digérer de la soie avec de la soude caustique et qu'on ajoute une petite quantité de nitrate ou de sulfate de cuivre, la fibroïne se dissout en même temps que l'hydrate de cuivre. En présence d'un excès de cuivre la solution est bleue, en présence d'un excès de fibroïne elle est violette, cramoisie, ou même rouge de sang.

La baryte agit de même sur les sels de cuivre en présence de la fibroïne. Il se forme des liqueurs très-colorées d'où l'on peut séparer l'excès de baryte par l'acide carbonique.

Sur la réaction de la moelle épinière et des nerfs, par M. O. FUNKE (2).

Les expériences de l'auteur ont été faites avec des grenouilles et des lapins, qui ont été empoisonnés par de grandes doses de curare. La moelle épinière de ces animaux, séparée de ses enveloppes, présente, immédiatement après la mort, une réaction neutre, lorsqu'on applique une coupe transversale fraîche contre un papier de tournesol. Mais au bout de quelque temps il s'y développe, comme on le remarque avec les muscles (du Bois-Reymond), une réaction acide qui augmente pendant quelque temps et est finalement remplacée par une réaction alcaline, indice d'un commencement de putréfaction.

Immédiatement après la mort les nerfs présentent également une réaction neutre, mais cette réaction est remplacée du jour au lendemain par une réaction acide.

La réaction acide de la substance nerveuse se développe immédiatement, lorsqu'on expose la moelle ou les nerfs à l'action d'une température variant de 45 à 50°, ou même à la température de l'ébullition. On

(1) *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., T. V, p. 301. Avril 1860.
(2) *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., T. V, p. 140. Février 1860.

Digitized by Google

sait, d'après les expériences de M. du Bois-Reymond, qu'après un exercice violent les muscles présentent à l'état frais une réaction acide. Les muscles tétanisés par la strychnine sont dans ce cas. L'auteur a trouvé de même que la moelle épinière et les nerfs sciatiques des grenouilles et des lapins tétanisés par la strychnine présentent immédiatement après la mort une réaction acide.

Observations sur la réaction des organes électriques et des muscles, par M. E. DU BOIS-REYMOND (1).

D'après M. Max Schultze, les organes électriques des torpilles vivantes présentent une réaction franchement acide.

Il n'en est pas ainsi, d'après M. du Bois-Reymond, de l'organe électrique du *Malapterurus Beninensis*. Cet organe présente à l'état frais une réaction neutre. Au bout de deux à trois jours cependant, il s'y développe une réaction acide. La réaction acide se produit de même lorsqu'on plonge l'organe frais pendant 5 minutes dans de l'eau portée à 40 ou 50°, ou pendant 2 minutes dans de l'eau bouillante. Sous ce rapport, ces organes se rapprochent tout à fait de la substance nerveuse dont la réaction a été étudiée par M. Funke. (Voir la note précédente.)

Si les organes électriques de la torpille présentent au contraire une réaction acide, cette circonstance tient, d'après M. du Bois-Reymond, à l'état d'excitation continue dans lequel se trouvent les animaux depuis leur capture jusqu'au moment où ils tombent sous la main de l'expérimentateur. Par suite de décharges fréquemment répétées, les organes électriques se comportent comme les muscles ou les nerfs des animaux tétanisés. (Voir la note précédente.)

(1) *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., t. v, p. 145. Février 1860.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur quelques relations numériques entre la densité des variétés du carbone et le poids atomique de ce métalloïde,
par **M. L. PLAYFAIR** (1).

De récentes recherches ont établi qu'il existe une relation intime entre les densités et les poids atomiques ou équivalents des corps solides ou liquides. Cette relation, quoique moins simple que celle qui existe entre les volumes et les équivalents des corps gazeux, est cependant assez marquée pour indiquer des analogies chimiques importantes. Le volume atomique est représenté par la formule $\frac{E}{d} = V$, dans laquelle E est l'équivalent, d la densité et V le volume atomique.

Le carbone, sous ses trois états allotropiques, est l'un des corps les plus intéressants à examiner à ce point de vue ; mais les volumes atomiques obtenus par la formule ci-dessus ne montrent aucun résultat satisfaisant entre les nombres fournis par chacune des trois variétés de carbone. On peut cependant trouver, dans une autre voie, des relations numériques remarquables. Mais, pour les établir, il est nécessaire de fixer d'abord la densité moyenne du diamant, du graphite et du charbon.

En comparant les données les plus dignes de foi, M. Playfair a été amené à conclure que la densité adoptée pour le diamant est un peu trop forte et doit être abaissée à 3,48 ou 3,46 ; le premier de ces nombres est d'ailleurs le même qu'avait indiqué Wilson Lowry, d'après les expériences qu'il avait faites sur la belle collection de diamants cristallisés dont il était possesseur. La densité du graphite, si l'on compare les nombres publiés par les meilleurs expérimentateurs et relatifs à des échantillons éprouvés au point de vue de leur pureté chimique, paraît être en moyenne 2,29. Enfin le charbon proprement dit, qui, suivant son mode de préparation, fournit des nombres un peu différents entre eux, paraît devoir posséder en moyenne une densité égale à 1,88.

Si dans la formule $\frac{E}{d} = V$ on remplace successivement d par les trois valeurs 3,46 — 2,29 — 1,88, on trouve pour V les valeurs suivantes :

Diamant	3,44
Graphite	5,24
Charbon	6,38

(1) *Chemical News*. Juin 1860. N° 27.

Digitized by Google

D'où l'on conclut que la formule ne conduit à aucun rapport simple entre les volumes atomiques des trois états allotropiques du carbone.

Mais si l'on prend le poids atomique du carbone ($C = 12$), et si l'on extrait successivement les racines carrée, cubique et quatrième de ce nombre, on trouve des valeurs qui se rapprochent d'une manière remarquable des densités moyennes de ces trois substances.

	Densité.	
Diamant	3,48 ou 3,46	$\sqrt{12} = 3,464$
Graphite	2,29	$\sqrt[3]{12} = 2,289$
Charbon	1,88	$\sqrt[4]{12} = 1,865$

En d'autres termes, si l'on élève au carré la densité du diamant, au cube celle du graphite, et à la quatrième puissance celle du charbon, on tombe sensiblement sur le nombre 12, qui représente le poids atomique du carbone.

En terminant cette note, M. Playfair déclare que des relations analogues, relatives aux densités et aux poids atomiques de l'or et de l'argent, lui ont été signalées il y a longtemps par feu M. Cooper.

Double décomposition des sels en solution démontrée par la diffusion, par **M. GLADSTONE** (1).

Lorsqu'on mélange deux sels en solution et que ceux-ci ne sont pas susceptibles de donner naissance à un composé insoluble formé par double décomposition, on doit rechercher d'autres moyens de démontrer ce fait important de la double décomposition. Dans un récent travail M. Gladstone s'est préoccupé de le mettre en relief au moyen de l'analyse chimique des liquides obtenus par diffusion.

Il a pris un équivalent de chlorure de sodium, un équivalent de nitrate de baryte, puis, après avoir dissous et mélangé ces deux sels, il les a abandonnés pendant quelque temps dans une cellule à diffusion (Graham). La liqueur a été ensuite soumise à l'analyse. On a reconnu ainsi qu'il y avait eu double décomposition partielle et que la solution renfermait simultanément NaCl, BaCl, NaO,AzO^5, BaO,AzO^5. Car ces quatre sels ayant des pouvoirs diffusifs différents existaient en proportions différentes dans la liqueur diffusée. L'analyse a montré en effet que la proportion de chlore ou d'acide nitrique n'était strictement équivalente, ni à celle du sodium, ni à celle du barium. La liqueur ne pouvait donc renfermer, ni les deux sels chlorure de sodium et nitrate de

(1) *Chemical News*. Août 1860. N° 36, T. II, p. 97.

Digitized by Google

baryte seulement, ni les deux sels nitrate de soude et chlorure de barium seulement, mais elle devait renfermer simultanément les quatre sels : chlorure de sodium, chlorure de barium, nitrate de soude, nitrate de baryte.

Observations cristallogéniques, par M. Ch. DE HAUER (1).

M. de Hauer a continué ses recherches sur la génération des cristaux Les faces artificielles qu'on a produites mécaniquement sur un cristal d'alun (2) se transforment en faces naturelles aussitôt qu'on introduit le cristal dans la dissolution d'un sel isomorphe (le plus convenable est l'alun ferrique); mais cette transformation n'a pas lieu lorsqu'on place le cristal dans la dissolution du même sel. D'ailleurs, au bout d'un temps plus ou moins long, la forme primitive octaédrique se rétablit toujours, les cristaux ayant une tendance particulière à s'agrandir aux endroits de coupure. Ce rétablissement de la forme octaédrique a lieu également lorsqu'un cristal à faces de combinaison naturelles est placé dans une dissolution saturée. Quelquefois des combinaisons se forment transitoirement lorsqu'un cristal passe d'une forme taillée, qu'on lui a donnée, à l'octaèdre. Ainsi lorsqu'on place un cube, qu'on a taillé dans un cristal d'alun, dans une dissolution saturée, il se formera d'abord une combinaison de l'hexaèdre, du dodécaèdre et de l'octaèdre; plus tard les faces du dodécaèdre, puis celles de l'hexaèdre disparaissent, et il reste un cristal purement octaédrique.

Si l'on taille un octaèdre de manière à lui donner deux faces hexaédriques opposées, le cristal adopte en grandissant cette forme d'une combinaison partielle; seulement dans le cas où les deux faces hexaédriques sont très-rapprochées l'une de l'autre, de manière que le cristal ait l'aspect d'une tablette, il se forme encore quatre petites faces hexaédriques, et il en résulte une combinaison complète de l'hexaèdre et de l'octaèdre. Les faces hexaédriques disparaissent de nouveau, à mesure que le cristal s'agrandit.

D'après ce qu'on vient de dire, il est facile de rendre la forme régulière à un cristal naturel irrégulier. On n'a qu'à enlever les irrégularités par des moyens mécaniques, et le cristal, en s'agrandissant dans un milieu homogène, va conserver la forme idéale qu'on lui a imposée.

Il n'est pas nécessaire que les faces artificielles qu'on donne à un

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XL, p. 539 et 589. Avril 1860.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 281.

Digitized by Google

cristal soient exactement à la place des faces de combinaison naturelles; il suffit d'une certaine approximation pour que les forces de cristallisation fassent toujours paraître les dernières. Si en taillant un cristal on lui donne une forme qui ne rentre pas même approximativement dans le système régulier, il se formera, lorsqu'on introduit ce cristal dans une dissolution, une combinaison occupant à peu près la place de la forme arbitraire qu'on lui avait donnée.

Si l'on brise un cristal en plusieurs morceaux et qu'on les réunisse de nouveau au moyen d'une couche mince de résine, la superposition de nouvelles couches cristallines a lieu sans perturbation aucune; le cristal se comporte comme s'il n'avait pas été brisé.

L'auteur croit que l'alun ne cristallise dans aucune condition en cubes parfaits (?), mais que ce qu'on nomme alun cubique est une combinaison de l'hexaèdre avec l'octaèdre, combinaison où la première de ces deux formes domine.

Il y a quelque temps, M. Mitscherlich a décrit des cristaux de sulfate de potasse d'une fabrique provenant de Glasgow, et différant dans leur forme des cristaux de sulfate ordinaire. Ils seraient hexagonaux et n'auraient qu'un axe optique. M. Mitscherlich n'en a pas fait l'analyse. Plus récemment M. Penny a fait l'analyse d'un sel de même provenance et probablement identique avec celui de M. Mitscherlich. Il a trouvé sa composition $= 3\,(KO,SO^3)+NaO,SO^3$. Malheureusement la description cristallographique qu'il en donne est insuffisante. M. de Hauer vient de constater maintenant avec des cristaux de ce sel provenant de Glasgow, qu'ils sont hexagonaux, qu'ils ne possèdent qu'un axe optique et que leur composition est exprimée par la formule

$$[3\,(KO,SO^3)+NaO,SO^3]$$

Il a même réussi à préparer des cristaux de ce sel par voie de synthèse en dissolvant du sulfate de potasse et du sulfate de soude calciné dans la proportion que la formule exige.

L'auteur fait remarquer que le développement de certaines faces est souvent caractéristique pour les cristaux d'un sel donné, de manière qu'on peut fort bien distinguer des sels isomorphes entre eux au moyen de ce caractère. Ainsi on peut distinguer parmi les sulfates doubles du groupe magnésien les sels potassiques des sels ammoniques, ou bien le chlorure de potassium du bromure, l'oxalate double de potasse et de sesquioxyde de fer de l'oxalate de potasse et d'oxyde de chrome, etc. Il faut seulement que les cristaux des différents sels qu'on compare aient pris naissance dans des conditions semblables pour éliminer l'influence,

Digitized by Google

quelquefois très-grande, que peuvent exercer des conditions de cristallisation différentes sur le développement des faces.

Un cristal quelconque suspendu dans une solution saturée augmente ses dimensions bien plus rapidement à la partie inférieure qu'à la partie supérieure. Il ne suffit donc pas, pour obtenir des cristaux réguliers, de les suspendre librement dans une solution saturée, mais il faut encore varier leur position de temps en temps (1).

CHIMIE MINÉRALE

Sur quelques séléniates, par M. Ch. DE HAUER (2).

L'auteur s'est proposé de déterminer les limites de l'analogie qui existe entre les séléniates et les sulfates. Il a déjà signalé dans un travail précédent (3) une exception à cette analogie, exception relative au séléniate de cadmium. Ce sel cristallise avec 2Aq; il est très-soluble. Par l'évaporation de sa dissolution placée sur de l'acide sulfurique on peut l'obtenir en cristaux susceptibles de mesure, et appartenant au système rhombique. M. de Hauer a obtenu comme M. Weber l'alun sélénique. Il a préparé en outre les sels doubles suivants :

Séléniate d'ammonium et de nickel	$H^4AzO,SeO^3+NiO,SeO^3+6Aq$.
Séléniate de potassium et de cobalt	KO,SeO^3+CoO,SeO^3+6Aq.
Séléniate d'ammonium et de cobalt	$H^4AzO,SeO^3+CoO,SeO^3+6Aq$.
Séléniate d'ammonium et de magnésium	$H^4AzO,SeO^3+MgO,SeO^3+6Aq$.
Séléniate d'ammonium et de cuivre	$H^4AzO,SeO^3+CuO,SeO^3+6Aq$.

Si l'on ajoute à ces sels le séléniate de potassium et de nickel, que M. de Hauer a préparé antérieurement, et le séléniate de potassium et de cuivre préparé par M. Mitscherlich, on peut bien conclure que l'acide sélénique donne une série de sels analogues aux sulfates doubles. Les séléniates doubles cristallisent très-bien, et sont inaltérables à l'air; ils sont bien plus solubles que les sulfates, auxquels ils ressem-

(1) Ce résultat s'accorde avec l'expérienne connue de Leblanc qui, en suspendant une file verticale de cristaux d'alun dans une dissolution saturée, a vu les cristaux inférieurs augmenter de volume aux dépens des cristaux supérieurs qui diminuaient. Fx. L.

(2) *Sitzungsberitche der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XXXIX, p. 837. Février 1860.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 202.

Digitized by Google

blent du reste dans la plupart de leurs propriétés. Comme pour les sulfates, leur solubilité est moins grande que celle des sels simples qui les composent.

Quant à la facilité plus ou moins grande avec laquelle les séléniates perdent leur eau de cristallisation, l'auteur n'a pas trouvé d'analogie sous ce rapport entre ces sels et les sulfates. Le séléniate de chaux, par exemple, chauffé à 100°, n'abandonne rien de son eau de cristallisation, tandis que le sulfate correspondant perd d'après M. Plessy 18 % d'eau de 100 — 120°.

Sur une nouvelle forme du chlorure du sodium, par **M. TUSON** (1).

L'auteur annonce que récemment, et dans deux circonstances différentes, il a rencontré à la surface de substances animales conservées par le chlorure de sodium, des efflorescences de ce sel, qui affectaient non point la forme de cubes, mais celle d'aiguilles allongées.

Ces cristaux, dont quelques-uns mesuraient près d'un demi-pouce de longueur, paraissaient être des prismes quadrangulaires terminés par des pyramides à quatre faces. Ils étaient limpides, incolores, transparents, élastiques et striés transversalement et longitudinalement. Exposés à l'air, à la température ordinaire et même à celle du rouge naissant, ils ne se modifiaient ni dans leur forme, ni dans leur transparence; seulement ils décrépitaient. Dissous dans l'eau et abandonnés à l'évaporation spontanée, ils se sont déposés sous la forme cubique ordinaire du chlorure de sodium (2).

Sur un composé de molybdène, de chlore et de fluor,
par **M. GLADSTONE** (3).

En traitant du chlorure vert de molybdène par l'acide fluorhydrique, M. Gladstone a obtenu une riche coloration pourpre qui a rapidement disparu pour se transformer en un précipité blanc insoluble dans un excès d'acide fluorhydrique, mais qui, en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique régénère la coloration verte primitive.

Ce précipité est insoluble dans l'eau; son aspect est cristallin, et il ne renferme pas d'eau de cristallisation. Bouilli au sein de l'eau, il se

(1) *Chemical News*. 28 juillet 1860. N° 34. T. II, 73.

(2) On sait que le sel marin, qui se dépose à une température inférieure à zéro, cristallise avec 4 équivalents d'eau dans le système du prisme rhomboïdal oblique, tandis que les cristaux cubiques de sel marin obtenus à une température plus élevée sont, comme on sait, anhydres. Fr. L.

(3) *Chemical News*. Août 1860. N° 36, T. II, p. 99.

Digitized by Google

décompose et cède à l'eau du chlore et du molybdène, tandis qu'il reste une poudre blanche insoluble. Chauffé dans un tube, il fond près du rouge, se colore en jaune et produit un sublimé blanc. Il se dissout aisément dans les acides nitrique et chlorhydrique. Traité par l'acide sulfurique à froid, il se dissout lentement et laisse dégager un gaz dont l'odeur rappelle celle des chlorures de soufre; si l'on élève la température, il fournit des acides chlorhydrique et fluorhydrique. Il n'est pas attaqué par l'ammoniaque, mais la potasse le dissout, et on peut, au moyen de l'acide chlorhydrique, précipiter de cette solution le corps lui-même, ou tout au moins une poudre blanche; un excès d'acide redissout ce précipité. Une lame de zinc plongée dans cette dernière solution ne tarde pas à faire déposer de l'oxyde molybdeux.

Sur le fluorure mercureux, par **M. R. FINKENER** (1).

Lorsqu'on ajoute un excès de protochlorure de mercure récemment précipité à une solution de fluorure d'argent obtenue par le carbonate d'argent et l'acide fluorhydrique, le mercure se dissout à l'état de fluorure, et l'argent se précipite sous forme de chlorure. L'évaporation de la solution fournit de petits cristaux (cubiques?) jaunes de fluorure mercureux pur.

On obtient le même corps plus facilement encore en introduisant dans de l'acide fluorhydrique du carbonate mercureux récemment précipité; à un moment donné, le fluorure mercureux se précipite sous forme d'une poudre cristalline jaune clair.

Le protoxyde de mercure paraît être très-peu attaqué par l'acide fluorhydrique.

L'analyse des cristaux et de la poudre cristalline obtenue par le second mode de préparation a conduit à la formule Hg^2Fl.

Le fluorure mercureux est partiellement décomposé par l'eau avec production d'oxyde mercureux et d'acide fluorhydrique. Cette décomposition paraît se produire déjà à l'air humide, car on voit les cristaux noircir facilement, surtout à la lumière.

Dans l'air sec, le fluorure peut être chauffé jusque vers 260° sans altération; au delà le verre du vase est attaqué, et il se sublime du mercure.

La potasse précipite de l'oxyde mercureux de la solution de fluorure. L'ammoniaque produit dans cette solution un précipité noir qu devient ensuite grisâtre. La liqueur filtrée immédiatement renferme

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 142. 1860. N° 5.

Digitized by Google

du mercure, et laisse déposer après quelque temps un sel blanc soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et renfermant du mercure, de l'ammoniaque et du fluor. Le précipité noir, traité par l'acide azotique étendu, se dissout partiellement, avec dégagement de bioxyde d'azote, en donnant une solution d'azotate mercureux et en laissant une masse blanche qui renferme du mercure.

Le fluorure mercureux absorbe en noircissant un équivalent de gaz ammoniac sec. Cette combinaison se décompose à peine lorsqu'on la chauffe à 100° dans un courant d'air sec.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Analyse de la datolithe de Toggiana, par M. G. TSCHERMAK (1).

M. Dauber a démontré que la datolithe de Toggiana, dans le duché de Modène, possède les mêmes constantes cristallographiques que la datolithe d'Andreasberg. M. Tschermak vient de constater maintenant par l'analyse qu'elle présente aussi la même composition chimique que ce dernier minéral. Voici la composition de ces minéraux :

	Datolithe d'Andreasberg.			Datolithe de Toggiana.
	Stromeyer	Du Menil	Rammelsberg	Tschermak
Silice	37,3	38,5	38,5	38,2
Chaux	35,7	35,6	35,6	34,9
Eau	5,7	4,6	5,6	5,7

Les nombres calculés d'après la formule $BoCaHSiO^5$ (2) qu'on a donnée à la datolithe sont :

Silice	37,7
Chaux	34,9
Eau	5,6

Le poids spécifique de la datolithe de Toggiana a été trouvé = 3,00.

L'auteur fait remarquer en terminant que la datolithe peut être rapportée au même type que les zéolithes, si l'on tient compte de cette

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLI, p. 60. Mai 1860.

(2) H = 1 ; Bo = 11 ; Ca = 40 ; Si = 28,5 ; O = 16.

Digitized by Google

circonstance que les groupes AlO^3 (1) et Bo^2O^3 peuvent se remplacer mutuellement dans quelques silicates. La composition de la datolithe est donc analogue à celle de la thomsonite :

$$Bo^2Ca^2H^2O^6(SiO^2)^2 \quad \text{Datolithe}$$
$$AlCaH^4O^6(SiO^2)^2 \quad \text{Thomsonite, etc.}$$

De même la composition de la danburite est analogue à celle de l'anorthite :

$$Bo^2CaO^4(SiO^2)^2 \quad \text{Danburite}$$
$$AlCaO^4(SiO^2)^2 \quad \text{Anorthite.}$$

Analyse de l'acanthite et du glaserz de Freiberg, et de l'acanthite de Joachimsthal, par **M. P. WESELSKY** (2).

Ces minéraux contiennent de l'argent, du soufre et des traces de plomb. Leur composition est exprimée par la formule AgS; ils sont donc identiques au point de vue chimique.

	Glaserz de Freiberg	Acanthite de Freiberg	Acanthite de Joachimsthal	Calculé d'après la formule AgS.
Argent	87,09	86,71	87,4	87,03
Soufre	12,75	12,70	»	12,97

Sur les minerais de fer titané du Canada, par **M. STERRY HUNT** (3).

A la baie Saint-Paul, près du Saint-Laurent, à 60 milles au-dessous de Québec, se trouvent, dans une roche feldspathique stratifiée, des dépôts d'ilménite. L'un de ces dépôts constitue un lit de 300 pieds de long sur 90 d'épaisseur, et l'on assure qu'il en existe aux environs de plus considérables encore. Le minerai est massif, souvent en grains grossiers. Sa densité varie entre 4,56 et 4,66. Il renferme :

Acide titanique	48,60
Protoxyde de fer	37,06
Peroxyde de fer	10,42
Magnésie	3,60
	99,68

Dans quelques portions du minerai, on rencontre en abondance des grains de rutile disséminés.

(1) Al = 55 d'après les déterminations de densité de vapeur de MM. Deville et Troost.

(2) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XXXIX, p. 841. Février 1860.

(3) *Chemical News*. 7 juillet 1860. N° 31. T. II, p. 41.

Digitized by Google

Analyse de l'eau minérale de Saint-Gottardo, à Céneda, province de Trévise, comparée à l'eau iodurée de Sales en Piémont,
par **M. J. BIZIO** (1).

L'eau minérale de Céneda a joui d'une grande réputation dans le dix-septième siècle. Peu à peu elle est tombée en oubli. Les recherches chimiques exécutées jusqu'à présent sur cette eau étant très-incomplètes et peu satisfaisantes, M. Bizio a entrepris d'en faire une analyse complète. Voici les résultats auxquels il est arrivé. Poids spécifique = 1,00456 à 0°. Résidu fixe (séché à 120°) de 10,000 grammes d'eau minérale = 57gr,2892.

D'après l'analyse de M. Bizio, 10,000 grammes d'eau de Saint-Gottardo à Céneda renferment :

Chlorure de potassium	0,4911	Alumine	0,0371
— ammonium	0,5850	Matière organique	0,7490
— sodium	48,3347	Borate de soude	traces
— calcium	2,6829	Sulfate de strontiane	traces
Bromure de calcium	0,2654	Phosphate d'alumine	traces
— magnésium	0,5322	Carbonate de protoxyde de manganèse	traces
Iodure de magnésium (renfermant 0,4032 d'iode)	0,4413	Carbon. d'oxyde de cuivre	traces
Carbonate de magnésie	2,7686	Acide sulfhydrique	0,0142
Carbonate de protoxyde de fer	0,0220	— carbonique semi-combiné	1,4583
Sulfate de potasse	0,1605	Acide carbonique libre	0,4322
Silice	0,0962		

On peut conclure de cette analyse que l'eau minérale de Céneda doit être rangée parmi les eaux salines iodurées, et que par la quantité d'iode qu'elle contient, elle surpasse la plupart des eaux iodurées connues. Cette eau est encore remarquable par la proportion de sel marin relativement faible qu'elle renferme.

M. Bizio, pour pouvoir mieux comparer l'eau de Céneda avec l'eau renommée de Sales en Piémont, a repris la détermination de quelques-uns des éléments les plus importants contenus dans cette dernière eau minérale. Il a trouvé son poids spécifique = 1,0432.

Résidu fixe séché à 120° de 10,000 grammes d'eau de Sales = 582gr,1668.

Dans 10,000 grammes d'eau de Sales.

Chlore	358,7678	Alumine } Oxyde de fer }	0,0958
Iode	0,2884		
Brome	1,3793	Chaux	28,3450
Silice	0,0421	Magnésie	23,7920

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLI, p. 335. Juin 1860.

Digitized by Google

On voit d'après ces nombres que l'eau de Cénéda est plus riche en iode que celle de Sales.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la détermination quantitative des métaux contenus dans les sulfures précipités, par **M. H. ROSE** (1).

Dans les recherches analytiques, la plupart des métaux sont précipités de leurs solutions à l'état de sulfures, soit par le sulfhydrate d'ammoniaque, soit par l'hydrogène sulfuré; néanmoins il est rare que l'on pèse le métal sous cette forme, et ordinairement on le ramène à l'état d'oxyde à l'aide d'opérations assez longues et assez pénibles.

Le but que s'est proposé M. Rose est de supprimer ces opérations en dosant les métaux à l'état de sulfures, quand cela est possible.

M. Rivot a déjà indiqué cette simplification pour le cuivre, qu'il transforme en sulfure Cu^2S en calcinant avec de la fleur de soufre le sulfure précipité et séché. Le poids du cuivre ainsi déterminé est un peu trop fort.

D'après M. Rose, le résultat est plus exact lorsqu'on fait la calcination dans un courant d'hydrogène sec, amené à l'aide d'un tube en porcelaine ou en platine au fond du creuset où l'on a placé le mélange de sulfure de cuivre et de soufre. Le creuset reçoit un couvercle percé d'un trou qui livre passage au tube. On ne commence à chauffer le creuset que lorsque tout l'appareil est plein d'hydrogène, et il est indispensable de continuer le dégagement jusqu'à ce que le creuset soit entièrement refroidi.

Le même procédé s'applique au dosage de divers autres métaux.

Manganèse. — Souvent on précipite le manganèse à l'état de sulfure, quoique ce dernier ne soit pas entièrement insoluble, surtout dans les liqueurs renfermant des sels ammoniacaux, et se dépose très-lentement. Le sulfure une fois obtenu, on dose facilement le métal, en opérant comme on vient d'indiquer pour le cuivre. Le filtre est préalablement brûlé à part, et introduit dans le creuset où se trouve le sulfure sec mélangé avec du soufre.

L'oxydation du sulfure de manganèse à l'air pendant le lavage et la dessiccation n'influe nullement sur le résultat; on trouve toujours au fond du creuset une masse de sulfure MnS qui est verte lorsque la cha-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 120. 1860. N° 5.

Digitized by Google

leur a été peu élevée, et noire (la poudre étant verte), comme le sulfure naturel, lorsqu'on a chauffé au rouge vif.

On dose fréquemment le manganèse à l'état de sulfate anhydre ; ce procédé est entaché d'incertitude, parce qu'il est difficile de chasser toute l'eau sans qu'il y ait en même temps perte d'une petite quantité d'acide sulfurique. Il vaut mieux transformer le sulfate en sulfure, en le calcinant avec du soufre dans un courant d'hydrogène. Tous les oxydes du manganèse peuvent être de même tranformés en sulfure ; l'acerdèse en gros cristaux, par exemple, se change entièrement en sulfure vert compact, en conservant entièrement sa forme.

Fer. — On opère exactement de la même manière avec le sulfure de fer précipité et avec les oxydes de fer. Il faut avoir soin de chauffer au rouge vif, pour chasser un excès de soufre qui est retenu assez énergiquement par le sulfure FeS.

Zinc. — Le zinc se prête facilement au même mode de dosage, qu'il soit à l'état de sulfure précipité, de sulfate, de carbonate ou d'oxyde. Il faut remarquer seulement qu'on aurait à craindre une perte si l'on calcinait l'oxyde de zinc dans le courant d'hydrogène sans avoir préalablement ajouté une quantité suffisante de soufre ; en effet une partie de l'oxyde serait réduit et le zinc métallique se volatiliserait.

Cobalt. — Ce métal, lorsque son sulfure est traité comme il a été indiqué plus haut, donne des sulfures dont la composition varie suivant la température à laquelle a été soumis le creuset, depuis CoS^3 jusqu'à CoS et même au rouge blanc, jusqu'à Co^2S. Il faut donc le doser suivant l'ancienne méthode, en dissolvant le sulfure dans l'eau régale, et en précipitant l'oxyde par la potasse, ce qui donne toujours lieu à une erreur, la potasse ne pouvant jamais être enlevée entièrement par le lavage, à moins qu'on ne réduise l'oxyde par l'hydrogène.

Nickel. — Le sulfure de nickel précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, et le sulfate de nickel anhydre, se transforment par la calcination au rouge, en présence du soufre, dans un courant d'hydrogène, en un sulfure dont la composition n'est pas aussi constante que celle des sulfures de manganèse, de fer et de zinc. Ordinairement il se produit une masse fondue, jaune pâle, d'éclat métallique, à cassure compacte, dont la composition répond à la formule Ni^2S, et qui a été obtenue déjà par Arfvedson en faisant passer un courant d'hydrogène au rouge sur du sulfate de nickel. Ce sulfure ne peut pas servir au dosage du nickel, et il faut avoir recours à la méthode ordinaire.

Cadmium. — Le sulfure de *cadmium* ne peut pas être calciné sans perte notable, à cause de sa trop grande volatilité.

Digitized by Google

Plomb. — Le sulfure de plomb, précipité par l'hydrogène sulfuré, absorbe l'oxygène de l'air lorsqu'on le sèche à 100°, et cela d'autant plus que la dessiccation est plus prolongée. On n'évite pas cet inconvénient même en lavant le sulfure à l'alcool, après le lavage à l'eau. D'un autre côté on peut craindre que le sulfure ne renferme un excès de soufre. Dans les deux cas on se met à l'abri de toute erreur en chauffant le sulfure au rouge vif, en présence du soufre, dans un courant d'hydrogène. Si la chaleur n'était pas assez forte, le sulfure PbS pourrait renfermer un excès de soufre. Il doit être toujours parfaitement cristallin.

Bismuth. — Le sulfure de bismuth, précipité par l'hydrogène sulfuré, est du petit nombre des sulfures préparés par voie humide qui ne s'altèrent ni ne s'oxydent par la dessiccation; mais il paraît renfermer un peu d'eau, qui ne se dégage que vers 200°.

La précipitation se faisant en général dans une liqueur acide, et le sulfure de bismuth étant attaqué par l'acide azotique à la température ordinaire, il arrive souvent que le sulfure renferme plus de soufre et moins de bismuth qu'il ne devrait. Cette circonstance rend nécessaire le dosage du bismuth dans le sulfure.

La réduction du sulfure de bismuth par l'hydrogène est trop lente pour pouvoir être recommandée; il faut donc dissoudre le sulfure dans l'acide azotique et doser le bismuth dans la solution par les procédés ordinaires. On peut aussi fondre le sulfure avec du cyanure de potassium; on obtient tout le bismuth à l'état métallique, si la fusion a été continuée assez longtemps. Dans le cas contraire, on a une certaine quantité d'une poudre noire formée d'un mélange de bismuth et de sulfure de ce métal, qu'il faut soumettre à une nouvelle fusion avec le cyanure de potassium.

Cuivre. — Il a déjà été dit que la méthode indiquée plus haut s'applique d'une manière particulièrement avantageuse au cuivre. Il est indifférent que ce métal se trouve à l'état de sulfure, d'oxyde ou de sel.

Argent. — Le sulfure d'argent précipité peut très-bien être séché et pesé sur le filtre. Dans certains cas, il est avantageux de réduire le sulfure d'argent au rouge par un courant d'hydrogène, et de peser l'argent à l'état métallique.

Mercure. — Le sulfure précipité des solutions de bichlorure et de bioxyde de mercure peut être séché à l'air à 100° et pesé sur le filtre. Si l'on n'était pas sûr de la pureté du sulfure de mercure, on pourrait le redissoudre et opérer comme il suit : Le précipité lavé est addi-

Digitized by Google

tionné d'une solution étendue de potasse caustique et traité par un courant de chlore. Le sulfure est bientôt dissous, surtout si l'on chauffe doucement. Le cinabre pulvérisé se dissout lui-même dans ces conditions.

Le mercure est entièrement précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque dans une solution neutre ou ammoniacale, sans qu'un excès de réactif dissolve le précipité formé. Il n'en est pas de même lorsque la liqueur renferme de la potasse ou de la soude libre, ou les carbonates de ces bases; dans ce cas il faut sursaturer l'alcali par l'acide chlorhydrique avant de précipiter le mercure.

Urane. — Le protoxyde d'urane n'est pas altéré par sa calcination, en présence du soufre, dans un courant d'hydrogène. Quant au sesquioxyde, il est transformé en protoxyde.

Sur la séparation quantitative du cobalt et du nickel, par M. E. Adh. HADOW (1).

Le dosage du nickel et du cobalt et leur séparation, présentent de grandes difficultés. M. Hadow a soumis cette question à une étude approfondie, et son mémoire, s'il ne renferme pas de procédés positivement nouveaux, enseigne du moins une combinaison judicieuse que l'on peut faire des différentes méthodes préconisées jusqu'ici. Voici comment, suivant lui, on doit opérer: Après s'être rendu compte par un essai qualitatif préalable de la proportion d'arsenic que le minerai renferme, on en pèse 1 à 1gr,5 s'il est riche en cobalt et en nickel; 3 à 6 grammes s'il ne renferme qu'une faible proportion de ces métaux. S'il contient beaucoup d'arsenic on le grille d'abord, puis on le traite par l'eau régale. On exécute cette attaque en recouvrant le minerai d'acide chlorhydrique, et ajoutant l'acide nitrique au fur et à mesure du besoin. L'attaque étant complète, on décante, on lave, on calcine le résidu insoluble pour chasser le soufre libre qu'il renferme; enfin, après avoir traité le résidu grillé par l'eau régale, on réunit de nouveau le liquide décanté et le résidu dissous ou non dissous.

Pour séparer le fer, l'arsenic, l'acide phosphorique et l'alumine, on peut faire bouillir directement avec un excès d'acétate de soude, mais il est préférable de faire d'abord une séparation partielle au moyen du carbonate de chaux, de filtrer le liquide qui renferme la plus grande partie du cobalt et du nickel, de bien laver le précipité, et pour en extraire les dernières traces de cobalt et de nickel, de le redis-

(1) *Chemical News.* Août 1860. N° 35, T. II, p. 85.

Digitized by Google

soudre dans l'acide chlorhydrique et de faire bouillir la liqueur acide avec un excès d'acétate de soude. Le fer se précipite ainsi à l'état d'arséniate et de phosphate, et en présence de l'acide acétique libre il a moins de tendance à retenir du cobalt. Cette méthode de séparation du fer est fort bonne; cependant lorsque le minerai ne renferme que peu d'arsenic, la filtration, en présence de l'acétate basique de fer, devient très-difficile à la fin. Pour la rendre facile et rapide, il suffit d'ajouter au liquide filtrant une petite quantité de sulfate de soude.

La solution acétique obtenue est presque neutralisée par l'ammoniaque et réunie à la liqueur primitive séparée par filtration du carbonate de chaux. On y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite complétement le nickel et le cobalt, et les sépare du manganèse, de la magnésie, de la chaux, de l'alumine et de la silice soluble; le sulfhydrate d'ammoniaque entraîne toujours quelques-unes de ces impuretés. Les sulfures ainsi précipités d'une liqueur acétique sont moins oxydables qu'à l'ordinaire; aussi leur lavage peut-il s'effectuer facilement; après les avoir laissé bien reposer, on décante l'eau surnageante, on les jette sur un filtre, on les lave, puis on les sèche à l'étuve. On brûle alors le filtre et l'on attaque peu à peu par l'acide nitrique, les cendres qu'il a laissées et le précipité de sulfure qu'on en a préalablement détaché. La solution nitrique est alors étendue; outre le cobalt et le nickel, elle peut renfermer encore du zinc et du cuivre; pour enlever ces derniers métaux, on la traite par l'hydrogène sulfuré, le cuivre se précipite, et il ne reste plus que le zinc; on chasse l'hydrogène sulfuré, on sature par l'ammoniaque, on acidule fortement la liqueur par l'acide acétique et l'on fait de nouveau passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que le précipité blanc de sulfure de zinc qui se forme paraisse se colorer. La liqueur filtrée alors ne renferme plus que le nickel, le cobalt et des sels ammoniacaux; on ajoute un excès d'acide sulfurique, on l'évapore à sec d'abord dans une capsule, puis dans un creuset couvert, et l'on pèse les deux sulfates qu'elle laisse comme résidu.

Il s'agit maintenant de séparer le nickel du cobalt. Si la coloration de la liqueur indique que ce dernier est en excès, on emploie la méthode de Liebig, consistant à convertir ces métaux en cyanures doubles; mais cette méthode exige quelques précautions. Il faut avoir soin de traiter la solution des sulfates ou la solution chlorhydrique des oxydes, d'abord par l'acide cyanhydrique, et, en second lieu seulement, par la potasse; en opérant de cette façon, on obtient une solution parfaite, même lorsque la potasse renferme de la silice. On soumet ensuite

Digitized by Google

la liqueur à l'ébullition de manière à transformer sous l'influence de l'oxygène atmosphérique le cobalto-cyanure en cobalti-cyanure; cette transformation se reconnaît à la coloration jaune pâle que prend la liqueur. Pour précipiter le nickel de cette solution, le meilleur réactif est, suivant M. Hadow, le chlore, auquel on peut d'ailleurs substituer l'hypochlorite de soude. Le nickel se dépose de cette façon à l'état d'hydrate de sesquioxyde noir $Ni^2O^3,3HO$. Le chlore doit être préféré à l'oxyde de mercure, car agissant d'abord sur le cyanure cobalteux, il assure le passage de celui-ci au maximum; en outre l'oxyde $Ni^2O^3,3HO$ est d'un lavage facile. Le dosage du cobalt s'effectue ensuite à la manière ordinaire.

Dans le cas où le nickel se trouve en excès par rapport au cobalt, M. Hadow conseille de faire d'abord une séparation partielle du premier en ajoutant à la solution neutre du chlorure de chaux, tant que celui-ci donne naissance à un précipité noir immédiat. Le cobalt se précipite d'abord et immédiatement. Mais pour en séparer les dernières traces, il est nécessaire d'ajouter encore du chlorure de chaux et d'attendre pendant quelques minutes, en ayant soin de neutraliser par l'eau de chaux. La liqueur ne renferme alors que du nickel. Le précipité noir contient tout le cobalt et une petite quantité de nickel. On le redissout et on sépare les deux métaux par la méthode de Liebig ou en répétant le procédé que nous venons de décrire (chlorure de chaux).

Sur le dosage de l'argent, par **M. Frederick FIELD** (1).

Après avoir rappelé les inconvénients que présente la méthode par coupellation, l'auteur insiste sur l'importance des pertes d'argent dues à la volatilisation de ce métal en présence du plomb et du cuivre. Les travaux de plusieurs chimistes, ceux de M. Napier au Mexique, de M. Domeyko au Chili, etc., ont démontré que l'or et l'argent chauffés jusqu'au point de fusion en présence du cuivre acquéraient une volatilité plus considérable que celle qu'ils possèdent à l'état isolé. Aussi l'auteur conseille-t-il d'abandonner les méthodes d'analyse directe par voie sèche pour les minerais d'argent renfermant du cuivre, et surtout pour le sulfure de cuivre et d'argent. A ces méthodes, il conseille de substituer le procédé suivant, qui, d'ailleurs, ne présente rien d'absolument nouveau. Le minerai réduit en poudre fine est dissous dans l'acide nitrique jusqu'à ce que le soufre ait acquis une couleur jaune; la solu-

(1) *Chemical News*. Mai et juin 1860. Nos 24 et 29.

Digitized by Google

tion est ensuite étendue d'une grande quantité d'eau, puis additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On laisse reposer jusqu'à ce que la liqueur soit éclaircie et que le résidu solide, composé de matières terreuses insolubles et de chlorure d'argent, soit déposé; on filtre alors, on sèche, puis on mélange dans un mortier la matière que contient le filtre avec du carbonate de soude, un peu de litharge et de crème de tartre. La moitié environ du mélange est placée dans un creuset, on dispose le filtre à sa surface, puis on recouvre celui-ci avec la deuxième moitié du mélange; enfin sur le tout on ajoute une petite quantité de borax fondu. En brûlant le filtre de cette façon, c'est-à-dire sous un lit de carbonate de soude et de borax, on évite les pertes dues à la volatilisation du chlorure d'argent dans la combustion à l'air libre.

M. Field a remarqué en outre que le chlorure d'argent est très-soluble dans les solutions chaudes de chlorure de cuivre, et que par suite, après avoir étendu la liqueur acide ci-dessus obtenue, il est nécessaire de l'abandonner quelque temps au refroidissement, pour éviter toute perte de chlorure argentique.

La suite du travail de M. Field est consacrée à la discussion de plusieurs procédés connus pour le dosage de l'argent. Il rappelle celui que M. Mène a fondé sur la solubilité du chlorure d'argent dans l'ammoniaque et la précipitation de cette liqueur au moyen des acides. Il insiste principalement sur la méthode publiée il y a quelques années par M. Pisani, et qui consiste, comme on le sait, à précipiter l'argent à l'état d'iodure métallique au moyen d'une solution normale d'iodure d'amidon (1).

M. Field déclare à ce propos qu'avant la publication de M. Pisani il avait imaginé une méthode fondée sur le même principe, mais que des circonstances particulières l'avaient empêché de faire connaître. Sa méthode, qui ne diffère de celle de M. Pisani que par quelques détails d'exécution, consiste à dissoudre l'alliage dans l'acide nitrique, à saturer après filtration l'excès d'acide au moyen d'un carbonate alcalin ou terreux, et enfin à verser dans la solution argentique, à laquelle on a préalablement ajouté un peu d'empois d'amidon, une liqueur normale d'iode dissous dans l'iodure de potassium. En opérant de cette façon, aussitôt que tout le métal que renferme la liqueur se trouve précipité à l'état d'iodure d'argent, celle-ci se colore nettement en bleu, par suite de la formation de l'iodure d'amidon.

(1) *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, t. XLIII, p. 1118.

Digitized by Google

CHIMIE ORGANIQUE

Sur les corps organo-métalliques, par **M. FRANKLAND** (1).

Sous le nom de corps organo-métalliques, on doit entendre des corps à constitution particulière différents des composés que l'on connaît depuis longtemps, et qui résultent de la combinaison d'un acide organique avec un oxyde métallique. Ceux-ci cependant peuvent être considérés comme dérivés des premiers et ont avec eux les mêmes relations que les éthers, les alcools, les acides, etc., avec les radicaux alcooliques. Le zinc-éthyle, par exemple, en s'oxydant, fournit de l'éthylate de zinc ZnO,C^4H^5O, qu'une oxydation plus avancée transforme en acétate de zinc. De même le potassium et le sodium-éthyle peuvent donner naissance aux propionates alcalins.

Quatre méthodes peuvent être employées pour préparer les corps organo-métalliques : 1° Ceux-ci prennent naissance lorsqu'on unit à l'état naissant un radical organique avec un métal; c'est ainsi que se forment les composés éthyliques et méthyliques du zinc, du cadmium, du magnésium, de l'aluminium et du glucinium. L'équation suivante, dans laquelle sont négligées les réactions transitoires, rend compte de cette formation :

$$Zn^4 + 2\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ I \end{matrix}\right\} = Zn^2\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} + 2\left\{\begin{matrix} Zn \\ I \end{matrix}\right\}.$$

La même méthode peut être appliquée à la préparation des composés organo-métalliques de l'étain. Ce métal peut former trois classes de composés binaires :

$$SnR; \qquad Sn^2R^3; \qquad SnR^2,$$

R représentant un radical. Cette triple atomicité de l'étain complique les résultats de son action sur les iodures organiques, et permet d'obtenir un grand nombre de composés formés de radicaux organiques positifs et de radicaux inorganiques négatifs; somme toute, ces composés peuvent être classés en six séries que représentent les formules suivantes :

$$Sn^2\left\{\begin{matrix} R + \\ R + \end{matrix}\right. \quad Sn^2\left\{\begin{matrix} R + \\ R + \\ R + \\ R + \end{matrix}\right. \quad Sn^2\left\{\begin{matrix} R + \\ R + \\ R - \\ R - \end{matrix}\right. \quad Sn^2\left\{\begin{matrix} R + \\ R + \\ R + \end{matrix}\right. \quad Sn^2\left\{\begin{matrix} R + \\ R + \\ R - \end{matrix}\right. \quad Sn^2\left\{\begin{matrix} R + \\ R + \\ R + \\ R - \end{matrix}\right.$$

dans lesquelles R + représente un radical positif et R — un radical négatif.

(1) Extrait d'une leçon faite à la Société chimique de Londres.

Digitized by Google

Cette même méthode permet d'obtenir plusieurs composés de mercure.

2° On fait réagir sur les iodures des radicaux alcooliques les métaux préalablement alliés au potassium et au sodium. D'une utilité moins générale que la première, cette deuxième méthode est plus spécialement avantageuse pour la production des composés renfermant des métaux polyatomiques. Elle fournit plusieurs composés renfermant de l'arsenic, du plomb, du bismuth, du tellure et de l'étain, et dont la formation peut être expliquée par des équations semblables à la suivante :

$$Na^3Sb + 3\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ I \end{matrix}\right\} = Sb\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} + 3NaI.$$

3° La troisième méthode, applicable aux métaux moins positifs que le zinc, consiste à faire agir les corps organo-zinciques sur les composés haloïdes ou organiques des métaux. On obtient de cette façon des composés de mercure, d'étain, de plomb, d'antimoine et d'arsenic. L'équation suivante rend compte de leur production :

$$2\left(Zn^2\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}\right) + Sn^2\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right. = Sn^2\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right. + 4ZnCl.$$

Zinc-éthyle. Éthide stannique.

4° On doit à M. Wanklyn, qui s'en est servi pour préparer le potassium et le sodium-éthyle, une quatrième méthode consistant à déplacer par un métal plus positif celui qui existe déjà dans un corps organo-métallique.

Propriétés des corps organo-métalliques. — Les corps organo-métalliques se distinguent par l'énergie extraordinaire de leurs affinités, énergie qui augmente ou diminue suivant le caractère plus ou moins positif, et le poids atomique plus ou moins élevé des métaux qu'ils renferment. Elle semble d'ailleurs être modifiée par le degré de saturation du métal. Ainsi les composés stanneux dans lesquels le métal n'est que partiellement saturé absorbent rapidement l'oxygène lorsqu'on les laisse à l'air, tandis que les composés stanniques ne subissent aucune action du même genre. De sorte que les corps organo-métalliques jouent le rôle de radicaux jusqu'à ce que le métal qu'ils renferment soit complétement saturé; ils cessent alors d'être aptes à la combinaison.

Après avoir ainsi traité la question à un point de vue général, M. Frankland décrit les propriétés de chaque classe de corps organo-

Digitized by Google

métalliques. Il insiste sur la valeur substitutive des composés renfermant les métaux alcalins, dans les cas où des composés zinciques sont incapables d'introduire des radicaux positifs à la place d'éléments négatifs, sur leur inflammation spontanée et l'explosion qui l'accompagne.

A l'appui de la théorie de la saturation, il fait remarquer l'absence de composés fournis par les corps organo-zinciques et magnésiques, et donne rapidement quelques détails sur les séries de l'aluminium et du glucinium.

Les composés organo-zinciques sont décomposés par l'eau; l'oxygène les transforme en zinc-alcools.

$$Zn^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} + O^4 = 2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\Zn\end{matrix}\right\}O^2.$$

Le bioxyde d'azote produit en réagissant sur le zinc-éthyle du dinitroéthylate de zinc $\left.\begin{matrix}Az^2C^4H^5O^2\\Zn\end{matrix}\right\}O^2$, sel correspondant au propionate de zinc, dans lequel l'azote se serait substitué au carbone. Avec les ammoniaques, ils forment les amides correspondantes.

M. Frankland décrit ensuite les propriétés des composés stanneux et stanniques, puis il rappelle que les composés de bismuth sont peu connus, et que le plomb n'a encore fourni que des composés éthyliques.

Les composés mercureux sont trop instables pour avoir pu être étudiés; il n'en est pas de même des corps renfermant le mercure au maximum. Le méthyle mercurique $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Hg$ est un liquide éthéré, incolore, dont la densité = 3,069 est si forte que le verre flotte à sa surface.

Le caractère polyatomique de l'antimoine et de l'arsenic explique la formation de nombreux composés organiques renfermant ces métaux. Grâce aux différentes proportions des molécules positives ou négatives qu'ils renferment, ces composés constituent tantôt des bases puissantes, tantôt des acides bibasiques énergiques. C'est dans les séries fournies par l'arsenic que se trouve le cacodyle $As\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right.$, si bien décrit par M. Bunsen. En faisant réagir sur ce corps du bichlorure de platine, on obtient par la substitution d'un atome bibasique de platine à 2 atomes d'hydrogène du méthyle, un corps curieux que l'on désigne sous le nom de *cacoplatyle* :

$$As\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2Pt''H\end{matrix}\right.$$

Constitution des corps organo-métalliques. — Après avoir donné sur la

Digitized by Google

plupart de ces composés des détails que nous ne pouvons reproduire, M. Frankland expose la constitution et l'importance théorique des corps organo-métalliques. Il rappelle que dès 1852 il a émis cette opinion, corroborée par tous les faits découverts depuis, que les corps organo-métalliques doivent être rapportés aux types inorganiques, chlorures, oxydes, sulfures, etc., des métaux qu'ils renferment, les équivalents de chlore, d'oxygène, de soufre, etc., étant remplacés en proportions équivalentes, et pour ainsi dire pas à pas, par des radicaux alcooliques.

C'est ainsi que les composés du potassium, du sodium, du magnésium et du zinc se rapportent au type chloruré :

$$M^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. \qquad K^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. \qquad Zn^2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right. \qquad Mg^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. \quad \text{etc., etc. (1)}$$

Type. Potassium-éthyle. Zinc-méthyle. Magnésium-éthyle.

Les composés de l'aluminium se rapportent de même au chlorure de ce métal.

$$Al^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. \qquad Al^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.$$

Type. Aluminium-éthyle.

Il en est de même des composés de l'étain et du bismuth. Voici d'autres types :

$$Pb^2\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\end{matrix}\right. \qquad Pb^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right. \qquad Sb\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. \qquad Sb\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\I\end{matrix}\right.$$

Type. Chlorotriéthide plombique. Type. Iodure de méthyl-triéthylstibonium.

On pourrait multiplier beaucoup ces exemples; ceux qui précèdent suffisent pour faire comprendre la théorie de M. Frankland et établir l'analogie de constitution qui existe entre les corps organo-métalliques et les composés inorganiques auxquels on les rapporte.

(1) La densité de vapeur du potassium-éthyle n'a pas encore été prise. Pourtant on peut prédire qu'il ne doit pas être rangé dans le même type que le zinc-éthyle, le potassium étant monoatomique, tandis que le zinc peut être envisagé comme diatomique. A ce point de vue, on peut ranger les corps organo-métalliques actuellement connus en quatre types différents, suivant l'atomicité des métaux qu'ils renferment :

$$\overset{\prime}{K}\cancel{C}^2H^5 \qquad \overset{\prime\prime}{\cancel{Z}n}\left\{\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right. \qquad \overset{\prime\prime\prime}{\cancel{A}l}\left\{\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right. \qquad \overset{\prime\prime\prime\prime}{\cancel{S}n}\left\{\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right. \quad (*)$$

(*) $\overset{\prime}{K} = 39$; $\overset{\prime\prime}{\cancel{Z}n} = 66$; $\overset{\prime\prime\prime}{\cancel{A}l} = 27{,}50$; $\overset{\prime\prime\prime\prime}{\cancel{S}n} = 118$; $\cancel{C} = 12$. A. W.

Digitized by Google

Quelques-uns des corps organo-métalliques servent à bien montrer comment le caractère chimique d'un corps dépend des éléments qui le constituent. Ainsi, l'acide arsénique tribasique renfermant 5 atomes d'élément négatif devient neutre d'abord, puis d'une remarquable causticité, au fur et à mesure que l'élément négatif est remplacé par des radicaux positifs.

Les propriétés de ces corps sont une nouvelle démonstration de la théorie de la saturation atomique. Pour eux, comme pour tous les composés chimiques, *chaque élément est capable de se combiner avec un certain nombre limité d'atomes, et ce nombre ne peut jamais être dépassé.*

M. Frankland a naturellement étendu aux composés organiques du carbone ses vues sur la constitution et le caractère des corps organo-métalliques. Prenant comme type inorganique la molécule double de l'acide carbonique, et remplaçant dans celle-ci un premier atome d'oxygène par de l'éthyle, il obtient l'acide propionique anhydre; le remplacement d'un second atome d'oxygène par de l'hydrogène fournit l'aldéhyde propionique; celui du troisième par l'hydrogène, l'éther propylique; enfin celui du quatrième, par l'hydrogène, donne l'hydrure de propyle; que ce quatrième atome d'oxygène soit remplacé par le bioxyde d'hydrogène, il en résultera l'alcool propylique. Les glycols et la glycérine, alcool triatomique, sont également constitués de la même façon, et un grand nombre de corps organiques, que l'on formule aujourd'hui en les rapportant aux types hydrogène, eau et acide chlorhydrique, seraient exprimés d'une façon bien plus avantageuse, si on les rapportait aux types acide carbonique et oxyde de carbone (1). Le même principe peut d'ailleurs s'appliquer aux composés organiques de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, en les rapportant respectivement aux types inorganiques de ces éléments.

Sur le zinc-méthyle, par M. J. A. WANKLYN (2).

On sait que la préparation du zinc-méthyle à l'état de pureté est une opération difficile, et impossible à exécuter dans l'appareil que M. Frankland a décrit et qu'on emploie avec tant d'avantage pour préparer le zinc-éthyle. Lorsqu'on chauffe dans le digesteur de M. Frankland un mélange de zinc, d'iodure de méthyle et d'éther, on obtient, comme on sait (3), une solution éthérée de zinc-méthyle, so-

(1) Voir à cet égard le mémoire de M. Kolbe, *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 349.

(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 124. Juillet 1860.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XLV, p. 114

Digitized by Google

lution dont il est impossible de séparer le zinc-méthyle par distillation fractionnée. La présence de l'éther favorise la décomposition de l'iodure de méthyle par le zinc, et diminue la quantité de gaz mis en liberté.

L'auteur a trouvé qu'une solution de zinc-méthyle dans l'éther possède la même propriété, et a fondé sur ce fait un procédé pour préparer du zinc-méthyle pur.

Il a commencé par se procurer une forte solution de zinc-méthyle dans l'éther. Cette solution a été mélangée d'iodure de méthyle et chauffée au bain-marie avec du zinc dans des tubes fermés. Le produit de la réaction a été distillé. On a obtenu ainsi une solution plus concentrée de zinc-méthyle, qu'on a traitée de nouveau de la même manière; et en répétant les opérations un certain nombre de fois, on a obtenu un liquide dans lequel la quantité d'éther primitivement employée était très-petite par rapport au zinc-méthyle formé.

Les digestions ont toujours été faites au bain-marie, la substance étant renfermée dans des tubes de verre. Pour qu'on puisse décomposer en toute sûreté une trentaine de grammes d'iodure de méthyle dans un seul tube, il convient d'ouvrir celui-ci plusieurs fois dans le cours d'une digestion. On évite ainsi une accumulation dangereuse de gaz hydrocarburés. Finalement, et pour enlever les dernières portions d'iodure de méthyle, on a fait digérer le produit avec du zinc métallique avant de le distiller une dernière fois.

L'iodure de zinc forme avec le zinc-méthyle un composé cristallin d'une grande beauté. Ce composé, qui renferme probablement 1 équivalent de zinc-méthyle et 1 équivalent d'iodure de zinc, correspond à l'iodure de mercuro-méthyle de M. Frankland :

$$Zn^2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\I\end{matrix}\right. \qquad Hg^2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\I\end{matrix}\right.$$

Composé double de zinc. — Composé double de mercure.

Le zinc-méthyle est un corps très-inflammable qui se décompose avec une grande violence au contact de l'eau, ainsi que M. Frankland l'a fait remarquer. Il se forme dans cette circonstance de l'hydrure de méthyle et de l'oxyde de zinc.

Le zinc-méthyle, chauffé à l'abri du contact de l'air, supporte sans se décomposer une température de 200°; à 270° il commence à déposer du zinc métallique et à dégager des gaz carbonés.

Les fumées qu'il répand n'ont pas paru exercer l'action vénéneuse signalée par M. Frankland. La densité de vapeur du zinc-méthyle, dé-

Digitized by Google

terminée par la méthode de Gay-Lussac, a été trouvée égale à 3,291. Ce nombre correspond à la formule :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Zn^2 = 4 \text{ vol.}$$

On a dit souvent que les métaux étaient les représentants de l'hydrogène, et pourtant dans aucun composé d'un métal avec un radical hydrocarboné le métal n'a été trouvé dans l'état de condensation de l'hydrogène. Si l'on compare des volumes égaux de ces corps organo-métalliques, leurs formules sont les suivantes :

$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Zn^2$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Zn^2$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Hg^2$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Hg^2$
Zinc-méthyle.	Zinc-éthyle.	Mercuriméthyle.	Mercuréthyle.

$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Sn^2$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Sn^2$
Distanméthyle.	Distannéthyle.

D'un autre côté, les formules de volumes égaux des corps hydrogénés et oxygénés correspondants sont :

$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$
Hydrure de méthyle.	Hydrure d'éthyle.	Éther méthylique.	Éther éthylique.

En comparant ces deux séries de formules, on voit que les métaux, en ce qui concerne leur état de condensation dans leurs composés hydrocarbonés, ne représentent pas de l'hydrogène : le mercure et le zinc représentent de l'oxygène (1).

Et cette particularité n'est pas limitée aux composés organiques. MM. Deville et Troost, ayant déterminé récemment les densités de vapeurs de divers chlorures métalliques, ont trouvé que ces composés affectent aussi un état de condensation plus grand que leurs représentants hydrogénés. Tandis que la formule de l'acide chlorhydrique est $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$, les formules de volumes égaux de chlorures métalliques sont $\left.\begin{matrix}M^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}$, ou $\left.\begin{matrix}M^4\\Cl^6\end{matrix}\right\}$, etc.

(1) Cela revient à dire que le mercure et le zinc sont diatomiques comme l'oxygène, et que si l'on prend pour poids atomique de l'oxygène le nombre 16, il faudra prendre pour poids atomique du zinc et du mercure les nombres

$$66 \text{ et } 200 = 2 \times 33 \text{ et } 2 \times 100.$$

Quant à l'étain, la densité de vapeur de la liqueur fumante de Libavius, et celles du distanméthyle et du distannéthyle prouvent qu'il est tétratomique. En par-

Digitized by Google

Sur les stibethyles et les stibméthyles, par M. BUCKTON (1).

Les travaux de M. Buckton ont établi que la stibéthine $SbEt^3$ pouvait être considérée comme représentant le trioxyde d'antimoine. Partant de cette donnée, ce chimiste s'est proposé de préparer des composés représentant respectivement les acides antimonieux et antimonique SbO^4 et SbO^5. Dans ce but, il a préparé du biiodure de triéthylstibine en faisant réagir de l'iodure d'éthyle sur l'antimoine, et traitant ensuite le produit par le zinc-éthyle, réaction accompagnée d'un grand développement de chaleur. Par la distillation, il a obtenu un liquide dense, jaunâtre, qu'il a ensuite rectifié dans une atmosphère de gaz d'éclairage. La plus grande partie de ce liquide a distillé entre 150 et 170°; la partie bouillant au-dessous de 160° était de la triéthylstibine.

L'auteur a vérifié la composition de ce corps et des sels auxquels il donne naissance, et l'a trouvé conforme aux indications de Löwig. Le liquide distillé entre 160 et 170° renfermait une proportion beaucoup plus considérable d'hydrogène et de carbone; soumis à l'analyse, il offrait la composition de la tetréthylstibine, mais ne constituait en réalité qu'un mélange de triéthylstibine et de pentéthylstibine.

tant de ces données, il faut écrire de la manière suivante les formules de ces composés :

$$\left.\begin{matrix}\cancel{C}H^3\\\cancel{C}H^3\end{matrix}\right\}\cancel{Z}n'' \qquad \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\cancel{Z}n'' \qquad \left.\begin{matrix}\cancel{C}H^3\\\cancel{C}H^3\end{matrix}\right\}\cancel{H}g'' \qquad \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\cancel{H}g'' \quad (*)$$

Zinc-méthyle. Zinc-éthyle. Mercuriméthyle. Mercuréthyle.

L'oxyde de zinc et l'oxyde de mercure deviennent $\cancel{Z}n''\cancel{O}$ et $\cancel{H}g''\cancel{O}$ et sont les correspondants de l'oxyde d'éthylène $(\cancel{C}^2H^4)''\cancel{O}$.

L'hydrate de zinc $\left.\begin{matrix}\cancel{Z}n''\\H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$ devient l'analogue du glycol $\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$.

Les composés de l'étain tétratomique prendront la forme suivante :

$$\cancel{S}''nCl^4 \qquad \cancel{S}''n\cancel{O}^2 \qquad \left.\begin{matrix}\cancel{C}H^3\\\cancel{C}H^3\\\cancel{C}H^3\\\cancel{C}H^3\end{matrix}\right\}\cancel{S}''n \qquad \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\cancel{S}''n$$

Liqueur fumante de Libavius. Acide stannique. Tétra-stanméthyle. Tétra-stannéthyle.

Il est à remarquer que les poids atomiques employés dans ces formules, ainsi que ceux que l'on pourrait déduire de considérations semblables ou par analogie pour le plomb, le cuivre, le barium, le strontium, le calcium, etc., non-seulement s'accordent avec les densités de vapeur, mais se confondent avec les nombres que l'on déduirait des chaleurs spécifiques, comme l'a fait remarquer M. Cannizzaro, qui a énoncé le premier l'idée que certains métaux devaient être considérés comme diatomiques. Ces poids atomiques ne sont autres que les nombres proportionnels thermiques de M. Regnault. A. W.

(*) $\cancel{C} = 12$; $H = 1$; $\cancel{O} = 16$; $\cancel{Z}n = 66$; $\cancel{H}g = 200$; $\cancel{S}n = 118$.

(1) *Chemical News*. Juin 1860. N° 27.

Digitized by Google

Soumis à de nouvelles rectifications, ce corps se décomposait par l'action de la chaleur, sans qu'on pût augmenter la proportion d'éthyle qu'il renfermait. Le brome qui se combine directement avec la triéthylstibine forme également avec le composé obtenu du bibromure de triéthylstibine, mais en même temps il produit un dégagement d'hydrure d'éthyle et d'éthylène qui indique la présence d'un excès d'éthyle dans le composé. M. Buckton a réalisé des expériences semblables avec le biiodure de triméthylstibine, qu'il a obtenu aisément en faisant réagir à 140° l'antimoine sur l'iodure de méthyle, traitant ensuite par le zinc-méthyle, distillant et rectifiant enfin dans une atmosphère de gaz d'éclairage. Les produits de la distillation ont été fractionnés aux températures de 80 à 86°, 86 à 96°, 96 à 100°. La première fraction renfermait 21,99 % de carbone, la seconde 26,9, la troisième 30,18. Les formules des stibméthyles exigeraient : pour $SbMe^3$, 20,69 ; pour $SbMe^4$, 25,39, et enfin pour $SbMe^5$, 29,46 % de carbone. Ces trois corps constituent des liquides huileux, plus denses que l'eau et non spontanément inflammables, excepté lorsqu'on les laisse tomber goutte à goutte sur une surface chaude.

Rectification relative à une note de M. SCHMELMACH sur l'action du stibéthyle sur l'essence de moutarde (1).

Le stibéthyle employé par l'auteur renfermait de l'iodure d'éthyle, et les cristaux obtenus en faisant réagir ce stibéthyle impur sur l'essence de moutarde, et qu'il avait envisagés comme une diamine compliquée, n'étaient autre chose que de l'iodure de stibéthylium mélangé d'une petite quantité d'essence de moutarde.

Sur la fabrication du prussiate jaune, par M. A. HOFFMANN (2).

M. Hoffmann a étudié la marche de la fabrication du prussiate jaune pour chercher à se rendre compte de la disproportion considérable qui existe entre la quantité de potasse employée et celle du produit obtenu.

Voici les principales conclusions auxquelles il est arrivé :

1. Le carbonate de potasse pur n'est pas altéré par la fusion dans un four à flamme avec sole de fer; il ne se volatilise pas sensiblement au rouge vif.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 152. 1860. N° 5. — Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 293.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 81.

Digitized by Google

2. En présence de matières animales, il se produit, depuis le commencement jusqu'à la fin de la fusion, du cyanure et du sulfocyanure de potassium.

3. Le sulfocyanure se produit uniquement aux dépens du soufre contenu dans les matières animales; car le sulfate de potasse, mélangé au carbonate, se transforme, en présence du fer et du charbon de bois, en sulfure double de fer et de potassium et en carbonate de potasse.

4. Les gaz qui se dégagent des matières organiques protégent le cyanure de potassium formé contre l'action décomposante de l'oxygène ou de la vapeur d'eau de la flamme, d'une manière assez complète pour qu'on ne puisse pas attribuer à cette dernière une action nuisible sur l'opération.

5. Dans les opérations ordinaires, le mélange fondu ne paraît pas renfermer de cyanate de potasse; l'alcool ne lui en enlève pas.

6. L'observation directe semble renfermer, au premier abord, le fait de la volatilisation du carbonate et des autres sels de potasse pendant la fusion. Toutefois dans la fabrication on consomme beaucoup plus de potasse qu'on n'en retrouve sous divers états après l'opération; de plus on trouve dans les cheminées des fourneaux un dépôt abondant de chlorure de potassium et de sulfate de potasse.

7. Le sulfure double de fer et de potassium qui se trouve dans le résidu du traitement par l'eau froide de la masse fondue, se dissout dans l'eau bouillante, en la colorant en vert. L'auteur lui attribue la formule $FeS + KS$. L'ébullition avec une solution de cyanure de potassium le transforme en cyanure jaune, avec une petite quantité de sulfocyanure de potassium. Cette réaction n'a plus lieu lorsque la liqueur renferme de grandes quantités de sels étrangers qui rendent le sulfure double insoluble et peuvent même le décomposer en sulfure de fer et en sulfure de potassium.

8. La plus grande partie de la silice entre dans une combinaison insoluble dans l'eau froide et renfermant de la potasse, des terres et du fer; une partie reste dans les eaux-mères à l'état de silicate de potasse et passe ensuite dans les résidus d'évaporation qui servent à de nouvelles fusions.

La silice s'y accumule et passe peu à peu dans les résidus insolubles, non sans occasionner une perte en potasse.

Ces conclusions sont appuyées sur des résultats analytiques que nous ne pouvons pas reproduire ici, et pour lesquels nous renvoyons au mémoire de l'auteur.

Digitized by Google

Sur l'isomérie des combinaisons organiques, par M. F. BEILSTEIN.

Dans une note déjà publiée, l'auteur avait démontré que le corps obtenu par M. Wurtz par l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde, corps isomérique avec la liqueur des Hollandais, était identique avec le chlorure d'éthyle chloré de M. Regnault.

M. Cannizzaro, auteur de la découverte de l'alcool benzylique (benzoïque), a obtenu l'éther chlorhydrique de cet alcool (chlorure de benzyle) par l'action directe de l'acide chlorhydrique; il a fait connaître l'identité de cet éther avec le toluène monochloré.

M. Beilstein, dans ce travail, démontre par de nombreuses réactions l'identité du toluène bichloré avec le chlorobenzol de M. Cahours, identité déjà annoncée d'ailleurs par ce dernier chimiste.

Le toluène qui a servi à M. Beilstein pour ses expériences a été extrait de la benzine du commerce, puis converti en toluène bichloré par l'action du chlore. Ce corps paraît avoir été déjà obtenu par MM. Pelletier et Walter, en faisant passer du chlore à travers le toluène (rétinaphte). Voici les propriétés physiques du toluène bichloré pur : Il bout vers 201°; sa vapeur excite le larmoiement; il est incolore, mais se colore à la longue. Sa saveur est brûlante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il est très-réfringent. Sa densité = 1,256 à 13°. M. Beilstein a étudié les réactions des oxydes d'argent et de mercure, des azotate, oxalate, acétate et benzoate d'argent sur le toluène bichloré; elles sont identiques avec celles des mêmes corps sur le chlorobenzol. C'est ainsi qu'en faisant réagir le benzoate et l'acétate d'argent sur le toluène bichloré M. Beilstein a préparé les éthers composés correspondants. Il en est de même en ce qui concerne l'éthylate de soude, l'ammoniaque alcoolique, le sulfhydrate de potasse, le sulfocyanure de potassium, le sodium et l'acide sulfurique concentré.

En résumé, il ne peut y avoir doute sur la complète identité du toluène bichloré avec le chlorobenzol.

M. Beilstein fait remarquer qu'en adoptant les formules proposées par M. Wurtz pour l'aldéhyde et ses dérivés, il faudra dériver l'essence d'amandes amères du type hydrure de benzyle, et l'on aura (1) :

C^7H^7,H = hydrure de benzyle (toluène).
$C^7H^6[O,O]$ = essence d'amandes amères.
$C^7H^6[Cl,Cl]$ = chlorure de benzyle chloré (toluène bichloré, chlorobenzol).

(1) $[O,O] = \Theta = 16$; $C = 12$; $H = 1$.

Digitized by Google

A ce point de vue, les réactions du chlorobenzol trouvent une explication simple; ainsi l'éther diéthylique du benzol devient l'acétal de la série benzoïque, etc.

Depuis les recherches de M. Cahours sur le chlorobenzol, plusieurs chimistes ont considéré ce corps comme un chlorure du radical bibasique C^7H^6; ils ont envisagé comme des éthers du glycol de la série benzoïque les composés obtenus en traitant le chlorobenzol par les sels d'argent.

Cependant ces éthers décomposés par la potasse ne fournissent pas de benzoglycol qui serait $\left.\begin{matrix}C^7H^6\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, mais bien de l'essence d'amandes amères. Aujourd'hui l'isomérie des combinaisons des glycols et des aldéhydes correspondantes trouve une explication simple, les aldéhydes étant dérivées d'hydrocarbures monoatomiques et les glycols d'un hydrocarbure diatomique. Les glycols de la série des acides aromatiques sont encore à découvrir.

Sur la créosote, par M. GLADSTONE (1).

MM. Fairlie et Scrugham ont montré que la créosote du commerce est un mélange de deux corps homologues : l'hydrate de phényle $C^{12}H^6O^2$ bouillant à 184°, et l'hydrate de crésyle $C^{14}H^8O^2$ bouillant à 203°. Ce dernier lorsqu'on le soumet à la distillation, subit une décomposition partielle, se colore et dégage une certaine quantité d'eau; en même temps le point d'ébullition s'abaisse et l'hydrate de crésyle paraît se transformer en hydrate de phényle.

M. Gladstone a reconnu qu'en abandonnant pendant quelque temps la créosote au contact du chlorure de calcium ou du chlorure de zinc, une réaction semblable se produit. Au bout de quelques mois, placé dans ces conditions, ce liquide se colore fortement en rouge, tandis que la substance déliquescente absorbe des quantités d'eau considérables. Soumise à la distillation, la créosote ainsi modifiée bout entre 190° et 200°, tandis qu'avant l'action des chlorures de calcium ou de zinc son point d'ébullition s'élevait de 200° à 210°. Le mélange des deux hydrates de phényle et de crésyle paraît donc avoir subi sous l'influence de ces corps la même altération que sous l'influence de la chaleur, une certaine quantité d'hydrate de phényle s'étant formé par suite de la déshydratation de l'hydrate de crésyle et de la formation de composés plus riches en carbone que celui-ci (2). De telle sorte qu'une

(1) *Chemical News*. Août 1860. N° 36, T. II, p. 98.

(2) L'auteur n'a pas établi ce fait par l'analyse.

Digitized by Google

bonne méthode pour préparer de l'hydrate de phényle au moyen de la créosote du commerce consiste à laisser celle-ci pendant quelques jours en contact avec du chlorure de calcium, et à la soumettre ensuite à l'action d'un mélange réfrigérant qui, grâce à l'abaissement de température, amène l'hydrate de phényle à l'état solide et cristallisé.

Sur la résine du *Ficus rubiginosa* et sur un nouvel homologue de l'alcool benzylique,

par **MM. WARREN DE LA RUE et Hugo MUELLER** (1).

Dans cette communication, les auteurs signalent un nouvel alcool, homologue de l'alcool benzylique $C^{14}H^{8}O^{2}$ et qu'ils ont découvert à l'état d'éther acétique naturel dans l'exsudation d'une plante australienne connue sous le nom de *Ficus rubiginosa*.

Cet éther acétique, pour lequel ils proposent le nom d'*acétate de sycocéryle*, constitue environ les 14/100 de la résine brute; le reste est formé principalement par une résine amorphe qu'ils nomment *sycorétine*.

Grâce aux différences de solubilité de ces constituants dans l'alcool, les auteurs ont pu les séparer les uns des autres; seul, le nouvel éther présente des propriétés remarquables; aussi est-ce sur lui que s'est concentrée toute leur attention.

Les propriétés caractéristiques de l'acétate de sycocéryle permettent de l'obtenir en beaux cristaux; néanmoins il est fort difficile de le préparer à l'état de pureté parfaite, par suite de la présence d'un corps parasite qui l'accompagne en solution et cristallise toujours avec lui. On est parvenu cependant à le débarrasser de celui-ci, en le dissolvant dans l'éther : soumis à l'analyse, l'acétate de sycocéryle fournit des nombres qui conduisent à lui attribuer la formule $C^{40}H^{32}O^{4}$.

Traité par l'alcool sodé, il donne de l'acide acétique et une belle substance cristallisée ressemblant à la caféine ou à l'asnianthe ; celui-ci est un nouveau membre de la série benzylique et possède la composition représentée par la formule $C^{36}H^{30}O^{2}$.

En traitant cet alcool sycocérylique par le chlorure de benzoyle, les auteurs ont obtenu le chlorure de sycocéryle correspondant, et par le chlorure d'acétyle ils ont pu reproduire l'acétate naturel qu'ils avaient extrait de la résine. Traité par l'acide azotique, l'alcool fournit un acide qui paraît être l'acide sycocérylique; l'acide chromique le transforme en une substance cristalline neutre, et en un corps cristallisé en grands prismes aplatis qui paraît être l'aldéhyde sycocérylique.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. X, p. 298. N° 38.

Digitized by Google

Des éthers du glycide et de leurs relations avec les éthers glycériques, par **M. REBOUL** (1).

Les composés étudiés par l'auteur se rattachent à un corps oxygéné $C^6H^4O^4$, non isolé encore, et auquel il propose de donner le nom de *glycide*. Ce corps diffère de la glycérine $C^6H^8O^6$ par 2 molécules d'eau et pourrait être considéré comme l'*anhydride* de la glycérine ; il serait à cette dernière ce que la lactide est à l'acide lactique et ce que l'oxyde d'éthylène est au glycol.

Le glycide étant l'anhydride d'un alcool triatomique doit être assimilable à un alcool diatomique possédant deux séries d'éthers, composés représentés par les formules générales :

$$(1)\quad C^6H^6O^4 + A - 2HO$$
$$(2)\quad C^6H^6O^4 + A + A' - 4HO$$

A et A' représentant les formules d'un acide hydraté monobasique. Entre les éthers glycériques et les éthers du glycide, il existera la même différence qu'entre la glycérine et le glycide, c'est-à-dire que les éthers de la première série (1) différeront par 2HO des éthers glycériques correspondants, etc.

M. Reboul a précisément obtenu les éthers du glycide par l'élimination de l'eau des éthers glycériques. Il lui a fallu pour cela recourir à une voie détournée, analogue à celle qui a été suivie par M. Wurtz pour isoler l'oxyde d'éthylène. En soumettant la glycérine dichlorhydrique à l'action des alcalis, elle perd HCl et donne le glycide chlorhydrique :

$$C^6H^6Cl^2O^2 - HCl = C^6H^5ClO^2$$

Le résultat est le même que si l'on enlevait 2HO à la glycérine chlorhydrique $C^6H^7ClO^4$.

Le glycide bromhydrique s'obtient par une réaction analogue à celle qui fournit le glycide chlorhydrique ; quant au glycide iodhydrique, on ne peut l'obtenir que par double décomposition.

Ce mode de formation des éthers du glycide à 1 équivalent d'hydracide, s'étend aux éthers à 2 équivalents ; ils s'obtiennent par la soustraction de 2 équivalents d'eau aux éthers glycériques à 2 équivalents d'hydracides, soustraction qui s'effectue aussi en enlevant 1 équivalent d'hydracide aux éthers glycériques à 3 équivalents d'hydracide.

$$\underset{\text{Glycérine tribromhydrique.}}{C^6H^5Br^3} - HBr = \underset{\text{Glycide dibromhydrique.}}{C^6H^4Br^2}$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LX, p. 5. Septembre 1860.

Digitized by Google

Les glycides chlorhydrobromhydrique et dichlorhydrique C^6H^4ClBr et $C^6H^4Cl^2$ sont le résultat d'une action analogue.

Glycide chlorhydrique. — Ce composé, qui est le point de départ de ce travail, s'obtient par l'action de la potasse caustique sur la glycérine dichlorhydrique.

$$\underset{\text{Glycérine dichlorhydrique.}}{C^6H^6Cl^2O^2} - HCl = \underset{\text{Glycide chlorhydrique.}}{C^6H^5ClO^2}.$$

Le glycide chlorhydrique est identique avec l'épichlorhydrine de M. Berthelot, corps qui n'avait été obtenu qu'accidentellement et en quantité trop faible pour en faire l'étude.

Pour se procurer en quantité notable la glycérine dichlorhydrique servant à la préparation du glycide chlorhydrique, on suit le procédé de M. Berthelot, qui consiste à saturer par l'acide chlorhydrique gazeux un mélange de glycérine et d'acide acétique cristallisable, maintenu à 100°. En chauffant, la plus grande partie de la glycérine dichlorhydrique passe à la distillation entre 180 et 220°, mélangée avec beaucoup de glycérine acétodichlorhydrique bouillant à 205° et un peu de glycérine acétochlorhydrique bouillant vers 250°. L'auteur s'est dispensé de recourir à une purification fondée sur la distillation fractionnée, car, en traitant la glycérine acétodichlorhydrique par la potasse solide concassée, on obtient de l'acétate de potasse et de la glycérine dichlorhydrique; on peut donc, pour obtenir le glycide chlorhydrique, traiter par la potasse le produit brut mentionné plus haut et bouillant entre 180 et 220°.

On emploie 350 grammes de potasse caustique pour 500 centimètres cubes du produit brut; on dissout l'alcali dans la plus petite quantité d'eau possible, on verse la dissolution tiède par petites portions, et on agite chaque fois, en laissant refroidir avant de faire une nouvelle addition.

On décante l'huile mobile surnageante; on dessèche et l'on distille en recueillant à part ce qui passe avant 165°. Quelques distillations fractionnées finissent par donner un produit bouillant entre 118 et 119°; ce produit est le glycide chlorhydrique pur. 1,500 grammes de glycérine peuvent fournir environ 250 grammes de ce corps.

Propriétés. — Le glycide chlorhydrique est un liquide mobile, plus dense que l'eau, d'une odeur éthérée analogue à celle du chloroforme; sa saveur est sucrée, puis brûlante et poivrée. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse bordée de vert; il est presque insoluble dans l'eau, dont on a de la peine à le débarrasser par le chlorure de calcium. Sa densité = 1,194 à 11°. Il bout à 118-119°.

Digitized by Google

La formule $C^6H^5ClO^2$ qui représente sa composition, correspond à 4 volumes de vapeur. Ce corps a de nombreux métamères, savoir : 1° le chlorhydrate d'acroléine de M. Geuther ; 2° l'acétone monochlorée de M. Riche ; 3° le chlorure propionique.

L'acide sulfurique réagit avec violence sur le glycide chlorhydrique.

Le chlorure de zinc agit vivement ; si l'on refroidit, il y a combinaison pure et simple des deux corps.

Avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, on obtient une masse blanche solide, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis. C'est une sorte d'amide. Sa composition est $C^{12}H^{12}ClAzO^4$.

Elle est analogue à l'hémibromhydramide $C^{12}H^{12}BrAzO^4$ obtenue par M. Berthelot en faisant réagir le gaz ammoniac sur la glycérine dibromhydrique.

Les réactions les plus importantes du glycide chlorhydrique sont celles des acides, des alcools, de l'eau, des chlorures et bromures de phosphore, et enfin des alcools sodés.

Le glycide chlorhydrique se combine directement aux hydracides, à l'eau, aux alcools, aux acides, en donnant naissance à des éthers glycériques. Cette méthode permet d'obtenir un grand nombre d'éthers glycériques nouveaux, difficiles à obtenir par d'autres moyens.

Action des hydracides. — En traitant le glycide chlorhydrique par l'acide chlorhydrique fumant on obtient la glycérine dichlorhydrique sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Avec l'acide bromhydrique, on obtient la glycérine chlorhydrobromhydrique $C^6H^6ClBrO^2$.

L'auteur a obtenu avec l'acide iodhydrique l'éther chlorhydriodhydrique de la glycérine $C^6H^6ClIO^2$, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à 226° ; c'est le premier composé éthéré normal formé par la glycérine et l'acide iodhydrique.

Glycide bromhydrique. — Il se forme par l'action des alcalis sur la glycérine dibromhydrique. Il a été obtenu déjà par M. Berthelot comme produit accidentel dans la préparation de ce dernier corps, et avait reçu le nom d'*épibromhydrine*. Son point d'ébullition est situé vers 138 ou 140° ; traité par l'acide chlorhydrique fumant, il fournit le corps $C^6H^6ClBrO^2$, identique avec celui qui résulte de l'action de l'acide bromhydrique sur le glycide chlorhydrique.

Glycide iodhydrique. — Ce corps s'obtient par un procédé différent de celui qui fournit ses analogues les glycides chlorhydrique et bromhydrique. On chauffe à 100° en vase clos le glycide chlorhydrique sec avec de l'iodure de potassium bien sec également. En traitant ensuite

Digitized by Google

par l'eau, on enlève le chlorure de potassium formé ainsi que l'excès d'iodure ; il se précipite un liquide huileux qu'on sépare et qu'on purifie par des distillations fractionnées. On obtient ainsi le glycide iodhydrique $C^6H^5IO^2$ bouillant à 167°, d'une densité de 2,03 à 13°, soluble dans l'alcool et l'éther.

D'abord incolore, il se colore bientôt à la lumière ; il s'unit à l'acide chlorhydrique et donne le même éther qu'on obtient avec IH et $C^6H^5ClO^2$. Avec l'acide bromhydrique il donne la glycérine bromhydriodhydrique. Avec l'acide iodhydrique il donne un corps qui paraît être la glycérine di-iodhydrique.

Éthers du glycide à 2 équivalents d'hydracide. — Le glycide dichlorhydrique ne peut se former en soumettant le glycide chlorhydrique à l'action du perchlorure de phosphore ; car on obtient dans ce cas de la glycérine trichlorhydrique en vertu de l'équation :

$$C^6H^5ClO^2 + PCl^5 = C^6H^5Cl^3 + PCl^3O^2.$$

Pour obtenir le glycide dichlorhydrique, on fait réagir la potasse solide sur la glycérine trichlorhydrique en chauffant légèrement ; il se forme deux couches : l'une supérieure aqueuse, l'autre inférieure, qu'on sépare et qu'on purifie par l'acide sulfurique mêlé d'eau. On distille et l'on peut recueillir un produit bouillant à 102°, qui est le glycide dichlorhydrique. L'auteur est porté à croire que ce produit est le même que celui désigné par M. Berthelot sous le nom d'*épidichlorhydrine*.

Le glycide dichlorhydrique est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, d'une densité de 1,21 à 20°. Sa formule est :

$$C^6H^4Cl^2.$$

Il est métamère avec le propylène bichloré de M. Cahours et avec le chlorure d'acroléine $C^6H^4Cl^2$ obtenu récemment par M. Geuther.

Le glycide dibromhydrique $C^6H^4Br^2$ s'obtient par une réaction analogue à celle qui fournit le glycide dichlorhydrique ; il est métamère avec le propylène bibromé de M. Cahours et avec l'éther propylbromhydrique bromé. Sa densité est de 2,06 à 11°. Il bout à 151-152°.

L'auteur a obtenu le glycide chlorhydrobromhydrique C^6H^4ClBr (bouillant à 126°, Densité = 1,69 à 14°) par la réaction de la potasse sur la glycérine dibromhydrochlorhydrique, qui se forme elle-même par l'action du perbromure de phosphore sur le corps $C^6H^5ClO^2$. M. Reboul n'a pu réussir à obtenir un composé iodhydrique appartenant au même type que les trois corps précédents. Le brome donne

Digitized by Google

avec le glycide dichlorhydrique le composé $C^6H^4Cl^2Br^2$, bouillant à 220-221°; le glycide dibromhydrique donne avec le brome le composé $C^6H^4Br^4$ bouillant à 251°. C'est un métamère du bromure de propylène dibromé qui bout à 226°.

La réaction de l'ammoniaque en dissolution alcoolique sur le glycide dibromhydrique à 100° en vase clos, a fourni à l'auteur une substance basique formant avec le bichlorure de platine un sel cristallisable représenté par :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H \end{matrix}\right\} Az,HCl + PtCl^2$$

Cette base paraît identique avec la dibromallylammoniaque obtenue par M. Maxwell Simpson en faisant réagir l'ammoniaque sur le tribromure d'allyle.

Action des oxacides. — En s'unissant aux oxacides, ces composés du glycide donnent par synthèse directe des éthers glycériques à 1 équivalent d'oxacide et 1 d'hydracide.

Ainsi par exemple :

$$\underset{\text{Glycide chlorhydrique.}}{C^6H^5ClO^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{Glycérine acétochlorhydrique.}}{C^6H^6(C^4H^3O^2)ClO^4}.$$

La réaction entre volumes égaux d'acide acétique et de glycide chlorhydrique se fait à 100° dans un tube scellé à la lampe. Le liquide devient oléagineux. On peut en retirer la glycérine acétochlorhydrique bouillant vers 250°, et obtenue par M. Berthelot comme produit secondaire de l'action du chlorure d'acétyle sur la glycérine.

Action de l'eau. — Les éthers du glycide à 1 équivalent d'hydracide fixent les éléments de l'eau et donnent naissance à des éthers glycériques. Ainsi par exemple :

$$\underset{\text{Glycide monochlorhydrique.}}{C^6H^5ClO^2} + 2HO = \underset{\text{Glycérine monochlorhydrique.}}{C^6H^7ClO^4}.$$

Pour effectuer cette synthèse, il est nécessaire de chauffer le mélange d'eau et de glycide chlorhydrique à 100° dans un tube scellé à la lampe. Outre la glycérine monochlorhydrique, il se fait en même temps de la glycérine dichlorhydrique et une certaine quantité de glycérine; la séparation se fait en distillant et en rectifiant la partie qui passe entre 220 et 240°.

Action des alcools. — En s'unissant aux alcools, les composés chlorhydriques du glycide se transforment en éthers glycériques mixtes à 1 équivalent d'hydracide et 1 équivalent d'alcool, genre de composés

Digitized by Google

qui n'avait encore été obtenu ni dans la série de la glycérine, ni dans les séries des alcools diatomiques. Ainsi par exemple :

$$C^6H^5ClO^2 + C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4.$$

Glycide monochlorhydrique. Alcool amylique. Glycérine amylchlorhydrique.

$$C^6H^5ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^6H^6(C^4H^5)ClO^4.$$

Glycide monochlorhydrique. Alcool. Glycérine éthylchlorhydrique.

Ces combinaisons ne s'effectuent plus comme pour les hydracides à la température ordinaire, ou à 100° comme pour les oxacides et pour l'eau ; il faut opérer à 200° en vase clos.

Lorsqu'on soumet ces éthers glycériques à 1 équivalent d'alcool et à 1 équivalent d'acide à l'action de la potasse, l'équivalent d'hydracide qui n'était pas éliminable dans l'éther du glycide le devient dans les produits résultants, et il se forme un glycide à 1 équivalent de radical alcoolique. Ainsi par exemple :

$$C^6H^6(C^4H^5)ClO^4 - HCl = C^6H^5(C^4H^5)O^4.$$

Glycérine éthylchlorhydrique. Ethylglycide.

L'*éthylglycide* constitue un liquide mobile, d'une odeur éthérée agréable, soluble dans 4 à 5 fois son volume d'eau froide, bouillant à 128-129°. Sa densité est sensiblement celle de l'eau.

L'*amylglycide* obtenu par l'action de la potasse sur la glycérine amylchlorhydrique est un liquide mobile, doué d'une odeur aromatique d'une densité de 0,90 à 20°, bouillant à 188°.

Les glycides alcooliques peuvent, en s'unissant directement aux hydracides, régénérer les éthers glycériques mixtes qu'on peut d'ailleurs former d'une autre manière (Voir plus haut). Ainsi :

$$C^6H^5(C^4H^5)O^4 + HCl = C^6H^6(C^4H^5)ClO^4.$$

Éthylglycide. Glycérine éthylchlorhydrique.

Par l'action de l'eau sur les glycides alcooliques, il y a formation d'un éther glycérique monoalcoolique. Ainsi par exemple :

$$C^6H^5(C^{10}H^{11})O^4 + 2HO = C^6H^7(C^{10}H^{11})O^6.$$

Amylglycide. Amylglycérine.

L'*amylglycérine* est un liquide incolore, moins sirupeux que la glycérine, soluble dans l'eau et dans l'éther qui l'enlève à l'eau, brûlant avec une flamme éclairante. Sa densité est de 0,98 à 20°.

Les éthers analogues à la glycérine amylchlorhydrique peuvent donner lieu à la formation de composés glycériques à 2 équivalents d'al-

Digitized by Google

cools différents; ces composés résultent de l'action d'un alcool sodé sur les premiers. L'auteur a ainsi préparé l'éthylamylglycérine :

$$\underset{\text{Glycérine amylchlorhydrique.}}{C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4} + \underset{\text{Éthylate de soude.}}{C^4H^5NaO^2} = \underset{\text{Ethylamylglycérine.}}{C^6H^6(C^{10}H^{11})(C^4H^5)O^6} + NaCl.$$

L'*éthylamylglycérine* bout entre 238 et 240°. Sa densité = 0,92.

Les éthers glycériques à 2 équivalents du même alcool ne sont qu'un cas particulier de la réaction précédente; pour les obtenir on suit un procédé un peu différent. L'auteur a obtenu la diamylglycérine en faisant réagir la glycérine dichlorhydrique sur l'alcool amylique sodé.

$$\underset{\text{Dichlorhydrine.}}{C^6H^6Cl^2O^2} + \underset{\text{Amylate de soude.}}{2(C^{10}H^{11}NaO^2)} = 2NaCl + \underset{\text{Diamylglycérine.}}{C^6H^6(C^{10}H^{11})^2O^6}.$$

La *diamylglycérine* est un corps huileux, plus léger que l'eau dans laquelle il est insoluble. Il bout à 274° et possède une forte odeur. Sa densité est de 0,907 à 9°.

En substituant l'éthylate de soude à l'amylate on obtient la diéthylglycérine découverte par M. Berthelot en faisant réagir le bromure d'éthyle sur un mélange de glycérine et de potasse.

En agissant sur les alcools sodés, le glycide chlorhydrique donne les mêmes produits que la glycérine dichlorhydrique. Au premier abord il semble qu'il doit se former un éther alcoolique du glycide, par exemple, de l'amylglycide, quand on fait réagir l'amylate de soude sur le glycide chlorhydrique; mais d'une part on sait que l'amylate de soude contient toujours de l'alcool amylique, d'autre part on se rappelle que l'amylglycide et ses homologues peuvent s'unir aux acides et aux alcools. Au lieu d'amylglycide on obtient donc la diamylglycérine.

$$\underset{\text{Amylglycide.}}{C^6H^5(C^{10}H^{11})O^4} + \underset{\text{Alcool amylique.}}{C^{10}H^{12}O^2} = \underset{\text{Diamylglycérine.}}{C^6H^6(C^{10}H^{11})^2O^6}.$$

Les *éthers glycériques monoalcooliques* s'obtiennent par l'action des alcools sodés sur la glycérine chlorhydrique.

L'auteur a formé l'éthylglycérine :

$$C^6H^7(C^4H^5)O^6.$$

C'est un liquide oléagineux soluble dans l'eau, bouillant de 225 à 230°.

L'analogie semblait faire prévoir que la glycérine trichlorhydrique devrait donner en présence d'un alcool sodé de la glycérine modifiée par la substitution de 3 équivalents de radical alcoolique à l'hydro-

Digitized by Google

gène; mais dans ce cas, il se forme un éther du glycide et non un éther glycérique.

Voici un exemple de ce genre de réaction :

$$\underset{\text{Glycérine trichlorhydrique.}}{C^6H^5Cl^3} + \underset{\text{Éthylate de soude.}}{C^4H^6NaO^2} = NaCl + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Glycide dichlorhydrique.}}{C^6H^4Cl^2}.$$

Lorsqu'on fait réagir le sulfhydrate de sulfure de potassium sur le glycide chlorhydrique, il se forme un corps du genre des mercaptans :

$$\underset{\text{Glycide chlorhydrique.}}{C^6H^5ClO^2} + KS,HS = KCl + \underset{\text{Composé nouveau.}}{C^6H^6S^2O^2}.$$

Il existe sans doute un second mercaptan dans la série du glycide, résultant de l'action du glycide dichlorhydrique sur le sulfhydrate de sulfure de potassium et devant posséder la formule $C^6H^6S^4$.

En terminant, l'auteur rend compte de quelques tentatives faites pour isoler le corps $C^6H^6O^4$ appelé glycide dans son mémoire ; les essais n'ont pas encore complétement répondu à son attente, et c'est un point sur lequel il se propose de revenir.

Sur l'acide bibromosuccinique et sur la production artificielle de l'acide tartrique, par **MM. PERKIN et DUPPA** (1).

Acide bibromosuccinique. — On a essayé de produire cette substance par l'action directe du brome sur l'acide succinique, mais on n'a pas obtenu de résultats satisfaisants. Le procédé à l'aide duquel l'acide bibromosuccinique peut être préparé est le suivant :

Volumes égaux de brome et de chlorure de succinyle sont chauffés, pendant trois à quatre heures, dans un tube épais et scellé à la lampe, à la température de 120 à 130°. Après le refroidissement, le tube est ouvert avec soin de manière que l'acide bromhydrique formé puisse s'échapper lentement; si l'on ouvrait le tube trop brusquement, son contenu serait projeté et perdu. Le produit ainsi obtenu est un liquide oléagineux qui constitue le chlorure impur de bibromosuccinyle. On le décompose en l'agitant pendant une heure ou deux avec deux ou trois fois son volume d'eau. Le nouvel acide se dépose alors en quantité considérable, sous forme d'un précipité cristallin. On le purifie en le lavant à l'eau, qui enlève l'acide chlorhydrique et un autre acide extrêmement soluble. On le dissout ensuite dans une solution moyennement concentrée de carbonate de soude, et on filtre pour séparer

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 102. Juillet 1860.

Digitized by Google

une petite quantité d'une substance oléagineuse. Le sel de soude étant décomposé par l'acide nitrique, le nouvel acide se sépare sous forme d'un précipité cristallin. Celui-ci, lavé sur le filtre avec de l'eau froide et séché, constitue l'acide bibromosuccinique pur. La composition de cet acide est représentée par la formule $C^8H^4Br^2O^3$.

Il se dissout difficilement dans l'eau froide, assez facilement dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en prismes opaques. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. A l'aide de ce dernier liquide on sépare facilement de petites quantités d'acide bibromosuccinique de sa solution aqueuse. Les cristaux de cet acide décrépitent lorsqu'on les chauffe doucement, mais lorsqu'on les soumet à une température élevée, ils se décomposent en dégageant de l'acide bromhydrique. Ils possèdent une saveur acide et leur solution rougit le tournesol.

Le bibromosuccinate de sodium est très-soluble et paraît contenir de l'eau de cristallisation; celui de potassium est un sel blanc cristallin, peu soluble.

Le bibromosuccinate d'argent est obtenu lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à la solution de l'un des sels précédents. C'est un sel blanc presque insoluble dans l'eau et qui renferme $C^8H^2Br^2Ag^2O^8$. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il se décompose graduellement en dégageant de l'acide carbonique et en formant du bromure d'argent. L'ébullition doit être prolongée jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé. Le tout est ensuite jeté sur un filtre et la portion insoluble, qui consiste principalement en bromure d'argent, est bien lavée avec de l'eau. Le liquide filtré, qui renferme une petite quantité d'argent en solution, est additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, filtré de nouveau et évaporé au bain-marie en consistance sirupeuse. Après avoir séjourné pendant vingt-quatre heures sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, ce liquide se remplit d'une quantité considérable de beaux cristaux que l'on sépare du résidu sirupeux et qu'on lave rapidement avec de l'alcool froid. Ces cristaux sont de l'acide tartrique (1). On s'en est assuré en les transformant partiellement en crème de tartre. Les nombres obtenus dans l'analyse de ce sel s'accordent avec la formule :

$$C^8H^5KO^{12}.$$

(1) L'examen optique de ces cristaux envoyés par MM. Perkin et Duppa à M. Pasteur, a démontré que l'acide obtenu par les auteurs était de l'acide *paratartrique*. Ce fait encore inédit a été communiqué par M. Pasteur à MM. Perkin et Duppa, qui ont pu en vérifier l'exactitude. Fr. L.

Digitized by Google

L'équation suivante rend compte de ce mode de formation si intéressant de l'acide tartrique :

$$\left.\begin{matrix}(C^8H^2Br^2O^4)\\ Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2H^2O^2 = \left.\begin{matrix}(C^8H^2O^4)''''\\ H^4\end{matrix}\right\}O^8 + 2AgBr.$$

Cette équation et la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^8H^2O^4)''''\\ H^4\end{matrix}\right\}O^8$$

montrent que l'acide tartrique dérive de 4 molécules d'eau. Le résidu sirupeux dont l'acide tartrique a été séparé paraît être de l'*acide pyruvique*, lequel, comme on sait, dérive de l'acide tartrique par la perte d'acide carbonique et d'eau. Il est possible, en effet, qu'une portion de l'acide tartrique, au moment de sa formation, se dédouble en acide carbonique, en eau et en acide pyruvique.

Action du brome sur l'acide succinique, et transformation des acides succiniques bromés en acides tartrique et malique,
par **M. Aug. KEKULÉ** (1).

L'auteur commence par rappeler des recherches antérieures qui lui sont propres et qui se rattachent au problème de la transformation d'un acide organique en un autre acide d'*atomicité* différente, mais contenant le même nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène et ne différant que par la quantité d'oxygène.

Le premier exemple d'un fait de ce genre se rapporte à la transformation de l'acide acétique en acide glycolique, réalisée en 1858 par M. Kekulé, en partant de l'acide acétique monochloré. Un problème inverse, la transformation de l'acide lactique en acide propionique, a été résolu en 1859 par M. Ulrich. M. Lautemann a depuis signalé l'emploi de l'acide iodhydrique pour opérer cette transformation. L'acide iodhydrique, entre les mains de M. Schmitt, a permis de transformer l'acide tartrique et l'acide malique en acide succinique.

Récemment, MM. Perkin et Duppa ont démontré les premiers que l'acide succinique peut se transformer en acide tartrique par oxydation indirecte.

Ce dernier travail se rattache donc au problème dont l'énoncé se trouve au commencement de cette note et que M. Kekulé a le premier abordé avec succès.

Dans ce travail, M. Kekulé a, comme MM. Perkin et Duppa, dérivé l'acide tartrique de l'acide succinique, en modifiant le procédé de ces

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, séance du 10 août 1860, p. 208.

Digitized by Google

chimistes. Une méthode semblable a permis à M. Kekulé de dériver l'acide malique de l'acide succinique.

M. Kekulé part des acides succiniques bromés pour obtenir les acides tartrique et malique.

La méthode à laquelle s'est arrêté M. Kekulé pour préparer l'acide bibromosuccinique diffère de celle de MM. Perkin et Duppa. Il a remarqué que l'action du brome sur l'acide succinique, en présence de l'eau, ne donne pas de produits d'oxydation, mais qu'il y a seulement substitution et formation d'acide succinique mono- ou bibromé, suivant la proportion d'eau.

Acide bibromosuccinique. Pour obtenir l'acide bibromosuccinique, on chauffe dans des tubes scellés à la lampe (à 150 ou 180°) 12 parties d'acide succinique, 33 parties de brome et 12 parties d'eau. A 100°, l'action aurait déjà lieu, mais elle serait lente. La réaction accomplie, la masse se trouve transformée en petits cristaux grisâtres. En ouvrant le tube, il s'échappe beaucoup d'acide bromhydrique. On lave le produit à l'eau froide dans le tube même. La matière est ensuite dissoute dans l'eau bouillante et traitée par le charbon animal. Par le refroidissement, on obtient de grands cristaux parfaitement blancs; les eaux mères peuvent en fournir une nouvelle quantité.

L'analyse de ces cristaux conduit à la formule

$$C^4\begin{matrix}H^4\\Br^2\end{matrix}O^4 \text{ (1)}$$

qui est celle de l'acide bibromosuccinique.

M. Kekulé ne s'est pas arrêté à l'étude des propriétés de cet acide et de ses combinaisons salines, qui ont fait l'objet des recherches de MM. Perkin et Duppa. Il a seulement constaté ce fait que le bibromosuccinate d'argent se transforme rapidement au contact de l'eau en bromure d'argent et en acide tartrique (2). Le bibromosuccinate d'argent se précipite d'abord comme le succinate d'argent ordinaire, mais il se décompose rapidement, surtout au contact de l'eau bouillante, et ne peut être obtenu à l'état de pureté. Pour extraire l'acide tartrique de ce produit, M. Kekulé traite la solution filtrée par l'acide sulfhydrique. Après nouvelle filtration, l'excès d'acide sulfhydrique est chassé par évaporation; la liqueur acide est ensuite neutralisée par l'ammonia-

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

(2) M. Kekulé, qui avait reconnu que cet acide tartrique artificiel ne possédait pas le pouvoir rotatoire, a, depuis, constaté que son acide était aussi de l'acide paratartrique. Fx. L.

Digitized by Google

que. L'excès d'alcali ayant été chassé par l'ébullition, on précipite par le chlorure de barium. Le précipité est du tartrate de baryte qu'on décompose par l'acide sulfurique. En évaporant la dissolution après avoir séparé le sulfate de baryte, on obtient des cristaux d'acide tartrique inactif à l'égard de la lumière polarisée.

Acide monobromosuccinique. L'action d'une plus grande quantité d'eau en présence du brome et de l'acide succinique fournit l'acide monobromosuccinique; on opère dans des tubes scellés à la température de 180°. Quand on brise le tube après refroidissement, on constate une forte pression intérieure et un dégagement d'acide carbonique; le tube contient un liquide jaune et seulement une petite quantité de cristaux bruns groupés en mamelons, et qui ne sont autre chose que de l'acide monobromosuccinique.

L'acide monobromosuccinique est incolore comme l'acide bibromé il est beaucoup plus soluble dans l'eau; il cristallise moins facilement. Son analyse conduit à la formule

$$C^4\begin{matrix}H^5\\Br\end{matrix}O^4$$

Cet acide précipite l'azotate d'argent; le précipité se décompose avec une facilité extrême. M. Kekulé a préféré en conséquence ne pas préparer le sel d'argent par précipitation. Il introduit de l'oxyde d'argent dans la solution de l'acide; il fait bouillir et il filtre; le bromure d'argent reste sur le filtre, et la liqueur filtrée contient un acide qui n'est autre que l'acide malique. Pour l'extraire, on précipite la liqueur filtrée par l'acide sulfhydrique et on évapore au bain-marie. Le résidu est une masse solide imparfaitement cristallisée; redissoute dans l'eau et exactement saturée par la baryte, elle a fourni un sel blanc dont l'analyse se confond avec celle du malate de baryte

$$C^4H^4Ba^2O^5 \text{ (1).}$$

Les liens qui rattachent l'acide succinique aux acides tartrique et malique sont aujourd'hui rendus évidents par l'expérience.

Sur l'acide acétoxybenzamique, par M. FOSTER (2).

L'acide acétoxybenzamique de M. Foster est un isomère de l'acide hippurique. L'auteur l'envisage comme de l'acide oxybenzamique (acide benzamique ou amidobenzoïque), dans lequel un atome d'hy-

(1) Cet acide ne paraît pas posséder le pouvoir rotatoire, d'après M. Kekulé.

(2) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, séance du 10 août 1860, p. 214.

Digitized by Google

drogène serait remplacé par le radical acétyle, l'acide hippurique pouvant être lui-même considéré comme du glycocolle (acide acétamique), dans lequel un atome d'hydrogène serait remplacé par le radical benzoyle.

On obtient l'acide acétoxybenzamique $C^9H^9AzO^3$ à l'aide des procédés suivants :

1° En chauffant en vase clos à 140° l'acide acétique et l'acide oxybenzamique

$$\underset{\text{Acide oxybenzamique.}}{C^7H^7AzO^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{Ac. acétoxybenzamique.}}{C^9H^9AzO^3} + H^2O \quad (1).$$

2° Par l'action du chlorure d'acétyle sur l'oxybenzamate de zinc

$$\underset{\text{Oxybenzamate de zinc.}}{C^7H^6ZnAzO^2} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3OCl} = \underset{\text{Ac. acétoxybenzamique.}}{C^9H^9AzO^3} + ZnCl.$$

3° En faisant réagir l'acide acétique sur l'oxybenzamate de zinc.

La première méthode est celle qui réussit le mieux ; on dissout le produit de la réaction dans un alcali et on précipite par l'acide chlorhydrique. On traite par le noir animal et l'on fait cristalliser.

L'analyse de l'acide cristallisé a conduit à la formule $C^9H^9AzO^3$.

Cet acide se présente sous la forme d'une poudre blanche formée par des cristaux microscopiques ; il est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'éther, un peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool bouillant, qui le dépose presque complétement par le refroidissement. Il fond vers 230° et se sublime en partie sans décomposition. Il résiste à l'action de l'eau bouillante et des acides dilués mais chauffé à 140°, en présence de l'acide sulfurique étendu, il se dedouble en acide oxybenzamique et en acide acétique.

L'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool décompose l'acide acétoxybenzamique ; on obtient de l'éther acétique et de l'éther oxybenzamique ; il se forme cependant aussi une petite quantité d'acide oxybenzamique.

L'auteur a préparé et analysé les sels de baryte et de chaux. Ces deux sels sont solubles dans l'eau et cristallisent : le premier est plus soluble que le second. Les sels de potasse et de soude sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther ; ils cristallisent difficilement.

$C^9H^8BaAzO^3 + {}^3/_2\ H^2O$ sel de baryte.
$C^9H^8CaAzO^3 + {}^3/_2\ H^2O$ sel de chaux.

(1) C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Az = 14.

Digitized by Google

Éther acétoxybenzamique. Cet éther ne se forme pas par la méthode qui a réussi à M. Stenhouse pour éthérifier l'acide hippurique; mais on l'obtient en chauffant l'acide acétoxybenzamique avec l'alcool seul, à 150°, dans un tube scellé. Néanmoins, l'auteur n'est pas parvenu à purifier complétement cet éther.

En faisant réagir le chlorure de benzoyle sur l'acétoxybenzamate de zinc, l'auteur n'a pas obtenu l'acide benzoyl-acétoxybenzamique (acide glycobenzamique de M. Cahours). Le produit obtenu a fourni à l'analyse des résultats qui s'accordent sensiblement avec la composition de l'acide benzoyl-oxybenzamique.

En terminant, l'auteur fait ressortir l'analogie des réactions qui donnent naissance à l'acide hippurique et à l'acide acétoxybenzamique. On a, en effet :

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O,Cl} + \underset{\text{Oxybenzamate de zinc.}}{C^7H^6ZnAzO^2} = \underset{\text{Acide acétoxybenzamique.}}{C^9H^9AzO^3} + ZnCl$$

$$\underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{C^7H^5O,Cl} + \underset{\text{Zinc-glycocolle.}}{C^2H^4ZnAzO^2} = \underset{\text{Acide hippurique.}}{C^9H^9AzO^3} + ZnCl$$

L'action de l'eau sur ces deux acides donne lieu à des dédoublements analogues :

$$\underset{\text{Acide acétoxybenzamique.}}{C^9H^9Az^2O^3} + H^2O = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Acide benzamique.}}{C^7H^7AzO^2}$$

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^9H^9AzO^3} + H^2O = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2}$$

Dans les deux séries suivantes, les corps se correspondent terme à terme :

Acide acétique	$C^2H^4O^2$	Acide benzoïque	$C^7H^6O^2$
Acide chloracétique	$C^2H^3ClO^2$	Acide nitrobenzoïque	$C^7H^4(AzO^2)O^2$
Glycocolle	$C^2H^5AzO^2$	Acide oxybenzamique	$C^7H^7AzO^2$
Acide glycolique	$C^2H^4O^3$	Acide oxybenzoïque	$C^7H^6O^3$

Or, M. Kekulé représente le glycocolle et l'acide oxybenzamique, corps qui se correspondent, par les formules rationnelles suivantes :

Type.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycocolle $\left.\begin{matrix}H\\H\\(C^2H^2O)''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az\\O\end{matrix}$ Acide oxybenzamique $\left.\begin{matrix}H\\H\\(C^7H^4O)''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az\\O\end{matrix}$

Digitized by Google

qui nous montrent ces deux corps comme des acides amidés de l'acide glycolique (oxyacétique) et de l'acide oxybenzoïque. L'acide hippurique et l'acide acétoxybenzamique peuvent être dès lors représentés par les formules :

$$\left.\begin{matrix} H \\ (C^7H^5O)' \\ (C^2H^2O)'' \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} Az \\ \\ \\ O \end{matrix} \text{ acide hippurique.} \qquad \left.\begin{matrix} H \\ (C^2H^3O)' \\ (C^7H^4O)'' \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} Az \\ \\ \\ O \end{matrix} \text{ acide acétoxybenzamique.}$$

Dans l'acide hippurique, le radical de la série acétique est bibasique et le radical de la série benzoïque monobasique; dans l'acide acétoxybenzamique, au contraire, le radical de la série benzoïque est bibasique et le radical de la série acétique monobasique.

A cette occasion, M. Foster rappelle que Gerhardt avait déjà représenté l'acide hippurique comme du benzoylglycocolle, et que la formule attribuée par M. Kekulé à l'acide benzoglycolique l'aurait sans doute conduit à attribuer à l'acide hippurique la formule rationnelle écrite un peu plus haut.

Sur un dérivé méthylénique nouveau, par **M. A. BOUTLEROW** (1).

Dans ce travail, l'auteur a examiné l'action que le gaz ammoniac sec exerce sur le dioxyméthylène (2). Le produit obtenu ne présente aucune analogie avec les bases oxygénées obtenues récemment par M. Wurtz, analogie à laquelle on aurait pu s'attendre en considérant le dioxyméthylène comme l'éther méthylénique.

La nouvelle substance azotée, qui possède des propriétés basiques, s'obtient en faisant arriver avec précaution du gaz ammoniac sec sur le dioxyméthylène réduit en poudre; la température s'élève et il y a formation d'eau. En chauffant doucement vers la fin de l'opération, on obtient une bouillie de cristaux grenus, qu'on purifie par dissolution et cristallisation dans l'alcool bouillant. Les cristaux sont blancs et éclatants, susceptibles de se sublimer sans altération à 100° quand on opère sur une petite quantité.

La nouvelle substance est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, moins soluble dans l'alcool froid, presque insoluble dans l'éther; elle possède une réaction alcaline. Sa combinaison chlorhydrique cristallise; on l'obtient aisément en longues aiguilles prismatiques en ajoutant de l'acide chlorhydrique aqueux à la dissolution alcoolique

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. Séance du 10 août 1860, p. 221.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 507.

Digitized by Google

de la base. La solution aqueuse du sel se décompose par l'ébullition en dégageant l'odeur du dioxyméthylène. Le chlorhydrate précipite en jaune le bichlorure de platine :

Les analyses conduisent à la formule

$$C^6H^{12}Az^4$$

pour la base, et à la formule

$$C^6H^{12}Az^4,HCl$$

pour son chlorhydrate.

Cette base étant monoatomique, M. Boutlerow propose de la nommer *héxaméthylénamine*, ou, si l'on veut rappeler la présence de 3 atomes d'azote, qui n'ont pas d'influence sur la basicité, *triazo-héxaméthylénamine*. Il adopte la formule rationnelle :

$$\left.\begin{matrix}2(CH^2)''Az\\2(CH^2)''Az\\2(CH^2)''Az\end{matrix}\right\}Az$$

dérivant du type H^3Az, dans lequel les 3 atomes d'hydrogène seraient remplacés par 3 atomes de diméthylénammonium monoatomique $\left.\begin{matrix}(CH^2)''\\(CH^2)''\end{matrix}\right\}Az$. Comme la glycosine de M. Debus, l'héxaméthylénamine contient 4 atomes d'azote; elle se forme également par élimination d'eau.

$$3(C^2H^4O^2) + 4H^3Az = C^6H^{12}Az^4 + 6H^2O$$

La réaction de l'iodure d'éthyle ou de méthyle sur l'héxaméthylénamine donne des composés iodés cristallins. Si l'analogie entre le glyoxal et le dioxyméthylène se trouve établie, l'étude des alcalis fixes sur cette dernière substance offrira un intérêt particulier; l'auteur se propose de continuer ses recherches dans cette direction.

M. Boutlerow avait indiqué antérieurement que le méthylglycol diacétique, chauffé au contact de l'eau à 100°, se décompose en mettant en liberté de l'acide acétique. L'auteur a reconnu depuis qu'en évaporant dans le vide le liquide, on obtient un résidu blanc solide, qui n'est autre que le dioxyméthylène

$$\underset{\text{Méthylglycol diacétique.}}{2\left[\left.\begin{matrix}2(C^2H^3O)\\CH^2\end{matrix}\right\}O^2\right]} + 2H^2O = \underset{\text{Dioxyméthylène.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{4C^2H^4O^2}$$

Le dioxyméthylène peut s'unir à l'acide chlorhydrique sec avec formation d'une combinaison huileuse plus dense que l'eau. Cette com-

Digitized by Google

binaison se décompose rapidement au contact de l'eau, en produisant de nouveau du dioxyméthylène (1).

Sur les combinaisons des sucres avec les acides ou saccharides, par M. M. BERTHELOT (2).

Les combinaisons obtenues par l'auteur résultent de l'union directe de leurs composants; cette union s'opère avec élimination des éléments de l'eau. Les caractères des produits obtenus participent des caractères des composés mannitiques et des corps gras neutres et assimilent les corps appelés saccharides aux éthers composés eux-mêmes. La formation des saccharides et leur dédoublement s'opèrent dans les mêmes conditions que celles des corps gras neutres; mais les saccharides sont beaucoup plus altérables et d'une préparation plus difficile que celles des corps gras neutres et des composés mannitiques.

L'auteur décrit dans ce mémoire quelques-uns des saccharides neutres qu'il a obtenus par des méthodes artificielles. Les principaux sont ceux que forme la glucose avec les acides stéarique, butyrique, acétique et benzoïque.

I. *Glucose stéarique :*

$$C^{84}H^{78}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2(C^{36}H^{36}O^{4}) - 2H^{2}O^{2}.$$

On chauffe à 120° pendant environ 60 heures un mélange d'acide stéarique et de glucose préalablement déshydratée. On peut substituer le sucre de canne ou la *tréhalose* à la glucose.

L'amidon lui-même peut fournir un peu de glucose stéarique.

Ce corps est neutre, solide, incolore, d'aspect analogue à la stéarine, fusible comme elle, soluble dans l'éther et l'alcool absolu, insoluble dans l'eau. Sa formule est : $C^{84}H^{78}O^{14}$.

Il réduit la liqueur de Frommherz. Traité par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique à chaud, il donne principalement de la glucose et de l'éther stéarique.

Glucose butyrique :

$$C^{28}H^{22}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2(C^{8}H^{8}O^{4}) - 2H^{2}O^{2}.$$

S'obtient par une méthode analogue à la précédente. A la glucose

(1) On pourrait envisager le dioxyméthylène comme l'éther de l'alcool diméthylénique :

$$\left.\begin{matrix}CH^2\\CH^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O$$

Alcool diméthylénique. Dioxyméthylène.

A. W.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LX, p. 93.

Digitized by Google

on peut substituer le sucre de canne ou la tréhalose, en élevant dans ce cas la température à 180°. On extrait et on purifie le produit formé comme on a procédé pour la monobutyrine.

La glucose butyrique est un liquide neutre, oléagineux, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool aqueux; sa saveur est très-amère. Sa formule est $C^{28}H^{22}O^{14}$.

L'action de ce saccharide sur la liqueur de Frommherz et sur l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool est semblable à celle du saccharide précédent.

Glucose acétique. :

$$C^{36}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{10}O^{10} + 6(C^4H^4O^4) - 6H^2O^2.$$

Préparation semblable à la précédente; la glucose acétique est neutre, huileuse, incolore, soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans l'eau. Saveur très-amère; sa solution aqueuse est précipitée par le chlorure de calcium, et le saccharide surnage sous forme d'une couche huileuse.

Glucose benzoïque :

$$C^{40}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2(C^{14}H^6O^4) - 2H^2O^2.$$

On l'obtient et on le purifie comme les précédents. Liquide neutre, peu fluide, amer, soluble dans l'éther et l'alcool, et un peu dans l'eau.

Les sucres ne s'unissent pas seulement aux acides; comme alcools polyatomiques, ils peuvent se combiner avec les autres alcools, et de plus s'associer à la fois aux alcools et aux acides.

Ethylglucose :

$$C^{20}H^{18}O^{10} = C^{12}H^{10}O^{10} + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2.$$

On l'obtient comme l'éthylmannite et la diéthyline, en chauffant à 100° pendant plusieurs jours un mélange de sucre de canne, d'éther bromhydrique et de potasse.

Le produit est agité avec de l'éther; la couche éthérée évaporée dans le vide; on obtient une huile fixe, insoluble dans l'eau, amère et d'une odeur agréable.

La formule est : $C^{20}H^{18}O^{10}$.

L'éthylglucose réduit la liqueur de Frommherz; avec l'acide sulfurique dilué, il se régénère peu à peu de l'alcool et de la glucose.

Digitized by Google

Sur de nouveaux alcaloïdes dégagés pendant la putréfaction,
par **M. C. CALVERT** (1).

Dans une série de petits barils de 10 litres de capacité environ, M. Calvert a placé des lits alternatifs de viande, de poisson et de pierre ponce destinée à empêcher leur adhérence. La face supérieure de chaque baril était percé de deux trous; l'un servait à l'introduction de l'air; dans l'autre pénétrait un tube qui descendait jusqu'au fond du baril et communiquait d'autre part avec un vase rempli de chlorure de platine, puis avec un aspirateur. Grâce à cette disposition, l'air circulant dans l'appareil entraînait et mettait au contact du sel de platine tous les produits volatils de la putréfaction. Bientôt un précipité jaune amorphe s'est produit au sein de la liqueur platinique. Recueilli, lavé à l'eau et à l'alcool, puis séché, ce précipité a été ensuite soumis à l'analyse. Il renfermait du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, et, chose plus remarquable, 11 $^0/^0$ de soufre et 68 $^0/^0$ de phosphore. L'expérience ayant d'ailleurs établi que pendant le cours de l'expérience il ne s'était dégagé ni hydrogène sulfuré ni phosphure d'hydrogène, M. Calvert conclut de ses recherches que, pendant la putréfaction, l'azote, le soufre et le phosphore de la matière animale se rencontrent dans les émanations nuisibles qui se produisent, à l'état d'alcaloïdes volatils, et non pas sous la forme d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré ou phosphoré.

Sur quelques réactions chimiques de l'atropine,
par **M. WORMLEY** (2).

L'atropine se dissout dans l'acide nitrique concentré et chaud, sans coloration; une goutte de chlorure d'étain ajoutée à cette solution y détermine un abondant précipité blanc; à froid, ce précipité ne se produit pas. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant légèrement en jaune. Dissoute dans l'acide acétique, l'atropine donne avec les réactifs suivants des réactions intéressantes.

Acide tannique. Ce réactif détermine dans une solution d'atropine, pour 1/100 d'alcali, un précipité blanc sale; pour 1/1000, un précipité bleuâtre; pour 1/2500, un précipité encore notable; pour 1/5000, un trouble sensible.

Chlorure d'or. Pour 1/100 d'alcaloïde, ce réactif produit un précipité jaune abondant; pour 1/1000, un précipité jaune verdâtre.

(1) *Chemical News.* Août 1860. N° 35.

(2 *Chemical News.* Juin 1860. N° 28, t. II, p. 13.

Digitized by Google

Chlorure de platine. Précipité jaune sale, qui ne se forme que si la solution renferme moins de 1/500 d'atropine.

Acide carbazotique. Cet acide permet de reconnaître la présence de 1/1000 d'atropine; il donne naissance dans ce cas à un léger précipité verdâtre, qui paraît jaune et plus abondant lorsque la proportion s'élève à 1/100.

Iodure ioduré de potassium. La sensibilité de ce réactif est très-grande; lorsque la solution d'atropine contient 1/100 de cet alcaloïde, on obtient un précipité jaunâtre abondant; si la proportion n'est pas supérieure à 1/1000, ce précipité est d'un brun rougeâtre, et sa formation est encore sensible lorsqu'elle est descendue à 1/500000.

Brome dissous dans l'acide bromhydrique. Ce réactif peut accuser jusqu'à 1/20000 d'atropine; il donne avec celle-ci un précipité jaune clair qui devient moins abondant, et se colore en verdâtre à mesure que la proportion d'alcaloïde diminue.

Potasse. Cette base indique nettement la présence de 1/100 d'atropine, mais elle est insuffisante pour en déceler 1/500.

Aucun autre réactif ne donne de précipité avec les solutions d'atropine lorsque la proportion de celle-ci est moindre que 1/100.

Sur quelques réactions chimiques de la brucine, par M. T. G. WORMLEY (1).

La brucine cristallisée pure, dissoute dans l'eau ou dans l'acide acétique, mais formant dans tous les cas une solution neutre, donne par les réactifs les indications suivantes :

Potasse. Une solution renfermant 1/100 donne un précipité blanc amorphe devenant cristallin, et soluble dans l'acide acétique, pour 1/500 trouble immédiat donnant quelques cristaux.

Ammoniaque. Pas de précipité immédiat en présence de 1/100; il se forme bientôt des cristaux.

Sulfocyanure de potassium. Dans une solution renfermant 1/100, il se forme au bout de quelques secondes des houppes cristallines difficilement solubles dans l'acide acétique.

Iodure de potassium. Formation presque immédiate de cristaux qui se déposent en lames; si la proportion ne dépasse pas 1/500, il n'y a aucun précipité.

Chromate de potasse. Si la proportion de brucine est de 1/100, précipité jaune abondant se prenant en aiguilles insolubles dans l'acide

(1) *Chemical News.* 21 juillet 1860. N° 33. T. II, p. 65.

Digitized by Google

acétique; encore sensible pour 1/1000, ce précipité ne l'est plus que fort peu pour 1/5000.

Bichromate de potasse. Même réaction que ci-dessus; seulement le précipité est encore visible pour 1/1000 de brucine.

Acide tannique. Précipité blanc sale et abondant en présence de 1/100, moins abondant et bleuâtre pour 1/1000, encore sensible pour 1/40000; ce précipité est soluble dans l'acide acétique.

Acide carbazotique. Précipité jaune verdâtre quand la proportion de brucine est de 1/100; si elle n'est que de 1/1000, il est vert jaunâtre; si elle atteint 1/10000, il ne se forme qu'au bout de quelques minutes.

Chlorure d'or. Précipité jaune amorphe, encore sensible en présence de 1/20000.

Chlorure de platine. Le précipité fourni par la brucine diffère essentiellement de celui que donne la strychnine; jaune clair et d'abord amorphe, il se prend presque immédiatement en cristaux; il est d'ailleurs insoluble dans l'acide acétique, et n'est plus sensible quand la proportion s'abaisse à 1/40000.

Ferricyanure de potassium. Précipité très-caractéristique, formant immédiatement de beaux cristaux jaunes, ne se produisant que lorsque la liqueur renferme au moins 1/500 de brucine.

Brome dissous dans l'acide bromhydrique. Précipité brun amorphe, passant au jaune, soluble dans l'acide acétique et la potasse.

Iodure de potassium ioduré. Ce réactif fournit en présence de 1/100 de brucine un précipité amorphe brun orangé, insoluble dans l'acide acétique et soluble dans la potasse; la formation de ce précipité a lieu également en présence de quantités très-minimes; 1/500000 de brucine suffit pour donner un louche encore perceptible.

Acide sulfurique et nitrate de potasse. Si l'on prend la solution de brucine, qu'on l'évapore à siccité, et qu'on touche le résidu avec une trace d'acide sulfurique, il se produit une coloration rose qui passe au rouge orangé, si l'on ajoute après l'acide un petit cristal de nitrate de potasse.

Acide nitrique et chlorure d'étain. Quand la proportion de brucine s'élève à 1/100, l'acide nitrique donne dans une goutte de la solution une belle couleur rouge vif qui, par la chaleur, passe au rouge jaune; une goutte de chlorure d'étain la fait virer au pourpre; quand elle s'abaisse à 1/1000, le rouge est un peu jaune, et le pourpre est remplacé par du lilas; à partir de 1/10000, l'acide donne encore une coloration rouge, mais l'action du sel d'étain n'est plus aisément sensible; enfin à partir de 1/50000, pour pouvoir juger la coloration fournie par l'acide, il faut évaporer la goutte à sec; l'action de celui-ci est d'ailleurs encore sensible en présence de 1/500000 de brucine.

Digitized by Google

Solubilité des alcaloïdes dans le chloroforme et l'huile d'olive.

Les déterminations suivantes ont été faites par M. Pettenkofer; les nombres placés dans chaque colonne indiquent les quantités d'alcalis dissoutes par 100 parties de chloroforme et d'huile d'olive.

	Chloroforme.	Huile d'olive.
Morphine	0,57	0,00
Narcotine	34,17	1,25
Cinchonine	4,31	1,00
Quinine	57,47	4,20
Strychnine	20,09	1,00
Brucine	56,70	1,78
Atropine	51,19	2,62
Vératrine	58,49	1,78

Sur la présence de la fraxine dans l'écorce du marronnier d'Inde [ÆSCULUS HIPPOCASTANEUS], par **M. Fr. ROCHLEDER** (1).

Les analyses que M. Rochleder a faites de la fraxine et de la fraxétine ont été déjà publiées par le prince de Salm-Horstmar (2). Voici comment on est parvenu à isoler ces corps à l'état de pureté. On a fait bouillir l'écorce de marronnier d'Inde avec de l'alcool à 35° Beaumé, on a filtré et précipité une solution alcoolique de sous-acétate de plomb. Le précipité, lavé à l'alcool, ayant été décomposé par l'hydrogène sulfuré, on a évaporé la liqueur filtrée dans le vide à siccité, on a pulvérisé le résidu et broyé la poudre avec une petite quantité d'eau à 0°, puis filtré rapidement. L'acide tannique ayant été séparé ainsi, il est resté une poudre cristalline qu'on a lavée avec de l'eau à 0°, et qu'on a fait cristalliser de nouveau après dissolution dans l'eau bouillante.

L'auteur déduit des analyses de la substance ainsi préparée, et de la quantité de glucose qu'elle fournit en se dédoublant sous l'influence des acides, la formule $C^{54}H^{30}O^{34}$. Il exprime son dédoublement en fraxétine et en glucose par l'équation :

$$\underset{\text{Fraxine.}}{C^{54}H^{30}O^{34}} + 6HO = \underset{\text{Fraxétine.}}{C^{30}H^{12}O^{16}} + 2(C^{12}H^{12}O^{12}).$$

La fraxine présente donc une grande analogie avec l'esculine, qui se dédouble de la même manière en esculétine et en glucose.

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XL, p. 37. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXX, p. 173. 1860. N° 11.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 472.

Digitized by Google

Sur l'oxydation spontanée des huiles, par M. ATTFIELD (1).

Les expériences de M. Attfield ont porté surtout sur un échantillon d'huile de foie de morue qui, il y a dix ans environ, avait été séparée en deux parties; l'une avait été placée dans un flacon très-exactement fermé; l'autre avait été exposée au contact de l'air dans un vase simplement recouvert d'une mousseline. Ces deux échantillons d'huile ont été par lui soumis à l'analyse, dans le but de déterminer la quantité d'oxygène que la seconde avait pu absorber. L'une et l'autre d'ailleurs ont été agitées avec du chlorure de calcium, de manière à les débarrasser de l'eau d'interposition qu'elles pouvaient contenir. Leur analyse a fourni les nombres suivants :

	Huile pure.	Huile exposée à l'air.
Carbone	77,44	72,71
Hydrogène	11,27	10,14
Oxygène	11,29	17,15
	100,00	100,00

100 parties d'huile de foie de morue avaient donc, en dix années, absorbé, en ramenant par le calcul les nombres de la deuxième analyse à ceux de la première, 5,52 parties en poids ou 51,6 fois leur volume d'oxygène.

L'huile oxydée paraissait légèrement trouble par la lumière réfléchie; sa consistance était telle qu'on pouvait à peine la faire écouler d'un vase dans un autre.

Sur l'existence de cristaux de protéine dans la pomme de terre, par M. F. COHN (2).

Au-dessous de l'enveloppe subéreuse de la pomme de terre, se trouve une couche de cellules corticales dont les plus extérieures ne renferment pas de granules d'amidon, mais seulement un nucléole de grande dimension et une matière protéique grenue d'apparence trouble. C'est dans ces cellules et dans celles un peu plus intérieures, qui renferment un petit nombre de granules d'amidon, qu'il est le plus facile de reconnaître l'existence de cristaux. Rarement une même cellule renferme deux cristaux ; dans ce cas il sont quelquefois mâclés.

Le cristal est en général attaché à la partie intérieure de la vésicule primordiale de la cellule, et plus ou moins enveloppé par le protoplasme liquide.

(1) *Chemical News*. Août 1860, N° 36, T. II, p. 99.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXX, p. 129. 1860. N° 11.

Digitized by Google

Les cristaux se présentent comme des cubes transparents, parfaitement réguliers, à faces miroitantes, dont la grosseur varie suivant la position de la cellule dans le tubercule, suivant l'âge de ce dernier et la variété à laquelle il appartient. Sous l'influence de l'eau, ils ont une tendance à se cliver parallèlement à leurs faces, tout en ne paraissant pas altérés par ce liquide.

L'iode les colore en jaune, tirant sur le jaune brun, et le carmin en rouge foncé. L'ammoniaque les dissout de l'extérieur à l'intérieur; l'acide acétique les dissout également, mais en les attaquant de l'intérieur à l'extérieur; sous l'action de ce dissolvant, il se produit d'abord une petite cavité cubique qui grandit peu à peu, jusqu'à dissolution complète du cristal. L'hydrate de potasse concentré colore les cristaux en jaune et les transforme en gouttelettes, sans les dissoudre. La potasse étendue les dissout instantanément, de même que l'eau de chaux.

Les acides minéraux concentrés les dissolvent en commençant par l'intérieur; étendus, ils les transforment en globules qui paraissent avoir subi une coagulation, car ils résistent davantage à l'action des dissolvants. L'acide azotique les colore en jaune, et la potasse renforce cette coloration. Le nitrate mercureux les colore en rouge brique intense.

Lorsqu'on introduit une tranche mince de pomme de terre dans l'acide chlorhydrique ordinaire, et qu'on la chauffe pendant quelque temps à 40° sur le porte objet du microscope, on voit cette tranche se colorer en violet, et les gouttelettes provenant des cristaux présentent alors une magnifique couleur pourpre.

L'eau bouillante n'altère pas l'apparence des cristaux, mais les *coagule* et les rend insolubles dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique. Quant aux colorations, elles se produisent avec les cristaux *coagulés*, comme avec les cristaux non altérés. Les cristaux traités préalablement par l'acide azotique, se dilatent par l'action de la potasse jusqu'au quadruple de leur volume primitif, sans perdre la forme cubique; l'addition d'une certaine quantité d'eau leur fait reprendre leur volume primitif.

Toutes ces réactions s'accordent avec celles qui sont connues pour les cristaux des combinaisons protéiques (1).

Les cristaux protéiques de la pomme de terre ont une légère action sur la lumière polarisée; mais ce n'est probablement qu'à la façon d'un assez grand nombre de substances cristallisant dans le type régulier.

(1) Ces réactions sont indiquées de la manière la plus complète dans l'ouvrage de M. Radlkofer : *Ueber Krystalle proteinartiger Koerper pflanzlichen Ursprungs*. Leipzig, 1859.

Digitized by Google

CHIMIE ANIMALE.

Sur la présence fréquente du phosphate de chaux cristallin dans l'urine humaine, par **M. A. HILL HASSALL** (1).

Parmi les phosphates terreux, le sel à base d'ammoniaque et de magnésie est celui dont les auteurs signalent le plus fréquemment la présence dans l'urine humaine. L'auteur affirme que c'est là une erreur et que le phosphate de chaux s'y rencontre à l'état cristallisé beaucoup plus souvent que le phosphate triple. Le phosphate calcaire affecte alors la forme de cristaux groupés, formant des rosettes très-faciles à reconnaître sous le microscope. L'analyse chimique a permis à l'auteur d'établir dans plusieurs centaines de cas l'exactitude de ses assertions; il croit, d'ailleurs, que la présence du phosphate de chaux dans les urines présente une importance pathologique plus grande que celle que l'on pourrait attribuer au phosphate ammoniaco-magnésien.

Sur la fonction saccharine du foie, par **M. G. HARLEY** (2).

Le travail étendu que vient de publier M. Harley sur cette question se termine par les conclusions suivantes :

1° Le sucre est un élément normal du sang de la circulation générale;

2° Le sang de la veine porte d'un animal soumis à un régime mixte renferme du sucre;

3° Le sang de la veine porte d'un animal à jeun, de même que celui d'un animal nourri seulement de viande, ne renferme pas de sucre;

4° Les foies des chiens renferment du sucre, que l'alimentation ait été végétale ou animale;

5° Dans les circonstances favorables, on peut encore trouver de la matière sucrée dans le foie d'un animal après trois jours entiers de jeûne absolu;

6° Le sucre trouvé dans le corps d'animaux soumis à un régime mixte provient en partie des aliments, et en partie d'une formation propre dans le foie;

7° Les foies d'animaux soumis exclusivement au régime de la viande possèdent la propriété de former de la matière glycogène, laquelle est,

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. X, p. 281. N° 38.
(2) *Idem, ibid.*, p. 289. N° 38.

Digitized by Google

au moins en partie, convertie en sucre dans le foie; ce qui n'empêche point de supposer que cette matière (de même que l'amidon dans l'organisme végétal) subit des transformations intermédiaires avant de passer à l'état de sucre;

8° Le sucre se trouvant dans le foie au moment de la mort, sa présence ne peut être attribuée à un changement *post mortem*, mais doit être regardée comme le résultat d'une condition naturelle.

Cette dernière conclusion infirme celles que M. Pavy s'est cru pouvoir tirer de ses recherches (1).

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. 2, p. 236.

Digitized by Google

CHIMIE GÉNÉRALE

Application à l'analyse chimique de l'observation des raies du spectre, par MM. G. KIRCHHOFF et R. BUNSEN (1).

On sait que plusieurs substances possèdent la propriété, lorsqu'on les introduit dans une flamme, de faire naître dans le spectre de cette flamme certaines raies brillantes. Cette propriété peut servir de base à une méthode d'analyse qualitative, méthode qui rend possible la solution de problèmes jusqu'ici inabordables.

Les raies sont d'autant plus visibles que la température de la flamme est plus élevée, et son pouvoir éclairant moindre. Le bec à gaz, dit de Bunsen, se prête particulièrement bien à ce genre d'observations.

L'appareil employé consiste en une caisse noircie intérieurement, dont la base est un trapèze supporté par trois pieds. Les deux parois de la caisse répondant aux côtés obliques du trapèze et faisant entre elles un angle de 58° environ, supportent deux lunettes disposées comme le sont celles du goniomètre de Babinet pour la mesure des indices de réfraction. L'oculaire de l'une des lunettes est remplacé par une fente devant laquelle la lampe est placée de telle façon que l'axe de la lunette rencontre le bord de la flamme. La substance qu'on veut examiner est déposée, à l'état de chlorure, sur une boucle faite à l'extrémité d'un fil de platine très-fin, maintenu dans la flamme un peu au-dessous de l'endroit où cette dernière est rencontrée par l'axe de la lunette. Entre les objectifs des lunettes se place un prisme de 60° rempli de sulfure de carbone. Ce prisme est supporté par un axe vertical traversant le fond de la boîte. L'axe porte à son extrémité inférieure un petit miroir. Un bras adapté à l'axe permet de faire tourner, avec celui-ci, le prisme et le miroir.

A la hauteur du miroir est disposée, à une petite distance, une échelle horizontale dont on lit les divisions au moyen d'une petite lunette dirigée vers le miroir.

En faisant mouvoir le prisme, on peut amener successivement les diverses raies sur le fil de la lunette oculaire de l'appareil et lire en même temps, dans la petite lunette, la division de l'échelle à laquelle correspond cette position.

Si le spectre est très-peu lumineux, on éclaire le fil de la lunette à l'aide d'une lentille qui projette sur lui la lumière d'une lampe, à tra-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 161. 1860. N° 6.

Digitized by Google

vers une petite ouverture latérale pratiquée dans le tube de la lunette.

A l'aide de cet appareil, on s'est assuré d'abord que les raies données par les bromures, les iodures, les hydrates d'oxyde, les sulfates et les carbonates, ne diffèrent pas par leur position de celles que fournissent les chlorures des mêmes métaux, et cela dans les flammes du soufre, du sulfure de carbone, de l'alcool aqueux, dans la flamme non éclairante du gaz de l'éclairage, dans celles de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du gaz tonnant.

Les seules différences remarquées entre les spectres fournis par les divers sels d'un même métal consistent dans l'intensité des raies, qui sont d'autant plus marquées que la combinaison soumise à l'expérience est plus volatile. Un même sel donne des spectres d'autant plus brillants que la température de la flamme est plus élevée.

On a comparé aussi avec les spectres précédemment observés ceux que fournit la lumière électrique lorsqu'elle éclate entre des électrodes de différents métaux (potassium, sodium, lithium, strontium, calcium) disposés dans des tubes de verre. On a retrouvé les mêmes raies accompagnées de quelques autres provenant en partie de la présence de métaux étrangers, en partie de celle de l'azote qui remplissait les tubes, après que l'oxygène avait été absorbé par les électrodes.

Il faut remarquer cependant que l'apparence du spectre peut varier suivant la manière dont on opère. Si l'on se sert d'une fente très-étroite, certaines raies peuvent être dédoublées; si l'intensité du spectre est augmentée, on apercevra des raies nouvelles, et même les rapports d'intensité de certaines raies pourront varier. Il est donc nécessaire d'opérer toujours de la même manière, et, pour rendre les observations comparables avec celles de MM. Kirchhoff et Bunsen, de laisser la fente assez large pour ne pouvoir distinguer dans la lumière solaire que les raies noires les plus faciles à observer, d'employer une lunette d'un faible grossissement (4 fois environ), et une lumière pas trop intense.

Il nous resterait maintenant à entrer dans la description détaillée des différents spectres; mais nous devons nous borner à quelques indications générales, renvoyant nos lecteurs pour plus de détails au mémoire original, dont les planches sont indispensables à l'intelligence du texte (1).

Sodium. Le sodium est le métal le plus facile à reconnaître par l'examen des raies du spectre. La présence, dans la flamme, de la soude, des chlorure, bromure, iodure de sodium, du sulfate et du carbonate

(1) Le mémoire remarquable de MM. Kirchhoff et Bunsen paraîtra incessamment *in extenso* dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

Digitized by Google

de soude, et même des silicates, des borates, des phosphates de soude, donne naissance à une raie jaune brillante, coïncidant avec la raie D de Fraunhofer.

Les auteurs ont mis en évidence l'excessive sensibilité de ce caractère en faisant détoner 3 milligrammes de chlorate de soude mélangés de sucre de lait, dans la partie du laboratoire la plus éloignée de l'appareil. Au bout de peu d'instants, on vit apparaître la raie jaune qui caractérise le sodium, et l'effet persista pendant 10 minutes. La salle contenait environ 60 mètres cubes d'air, et un certain poids d'air ne pouvait pas tenir en suspension plus de 1/20000000 de sel de soude. D'un autre côté, l'observation pouvant être exécutée commodément dans l'espace d'une seconde, temps pendant lequel la lampe employée consommait environ 50 centimètres cubes, ou $0^{gr},0647$ d'air, il en résulte que 1/3000000 de milligramme de sel de soude suspendu dans la flamme suffit pour permettre à l'œil d'y reconnaître avec sûreté la présence du sodium.

On conçoit qu'un réactif aussi sensible fasse reconnaître presque partout la présence de la soude. L'air atmosphérique à lui seul suffit presque toujours pour faire naître la raie jaune du sodium, et l'on n'a pas lieu de s'en étonner lorsqu'on réfléchit à l'immense étendue des mers, à la surface desquelles le vent enlève des gouttelettes salées qu'il emporte au loin. Tous les objets abandonnés à l'air pendant quelque temps et introduits ensuite dans la flamme de l'appareil donnent la réaction du sodium.

Il n'existe qu'un petit nombre de combinaisons des autres métaux que l'on parvienne à purifier assez complétement par de nombreuses cristallisations, pour faire disparaître complétement la raie jaune du sodium.

Le *lithium* se reconnaît par deux raies, l'une jaune et très-faible, et l'autre rouge et brillante. 9/1000000 de milligramme évaporés dans la flamme suffisent pour faire apparaître ces raies très-nettement. Pour beaucoup de silicates, il suffit d'introduire un fragment de la substance dans la flamme pour apercevoir, dans le spectre, la raie rouge de la lithine. C'est ainsi que l'orthose de Baveno et les micas de Penig et d'Altenberg ont révélé immédiatement la présence de cet alcali. S'agit-il d'autres silicates qui n'en renferment qu'une trace, il faut faire digérer une petite quantité de la substance avec de l'acide fluorhydrique ou du fluorhydrate d'ammoniaque, évaporer, ajouter une petite quantité d'acide sulfurique et reprendre par l'alcool absolu, après une seconde évaporation. La solution alcoolique elle-même est évaporée, et reprise par l'alcool absolu; cette dernière solution, évapo-

Digitized by Google

rée sur un verre de montre très-plat, laisse un léger résidu, dont 1/10 de milligramme suffit ordinairement pour l'expérience.

Pour les combinaisons autres que les silicates, on opère d'une manière analogue en transformant la lithine en sulfate.

A l'aide de ces procédés, on reconnaît que la lithine est un des corps les plus répandus dans la nature. L'eau de l'Océan, les cendres de fucoïdes recueillies sur les côtes d'Écosse, l'orthose et le quartz des granites de l'Odenwald, l'eau d'une source qui coule sur la pente granitique de la vallée du Neckar, à Schlierbach, près de Heidelberg, les cendres des bois qui ont cru sur les terrains granitiques de l'Odenwald, la potasse de Russie, les cendres du tabac, des feuilles de vigne, des sarments et du raisin provenant de la plaine du Rhin, et jusqu'au lait des animaux nourris avec les plantes qui croissent dans les mêmes localités, toutes ces matières renferment de la lithine. Dans les eaux mères des salines, il s'en trouve des quantités assez considérables pour que ces eaux mères puissent servir à la préparation de la lithine.

Potassium. Les combinaisons volatiles de ce métal donnent naissance à un spectre continu très-étendu qui ne présente que deux raies caractérisques, l'une dans le rouge extrême, correspondant à la raie obscure A du spectre solaire, et une autre dans le violet. Lorsque la flamme est très-intense, on aperçoit une troisième raie très-faible correspondant à la raie B de Fraunhofer. Les couleurs de ces raies étant peu vives, on ne peut guère rendre sensible à l'œil la présence de plus de 1/1000 de milligramme de chlorate de potasse brûlé avec du sucre de lait.

Les silicates riches en potasse sont les seuls qui donnent les raies immédiatement; quant aux autres, il faut les fondre avec une petite quantité de carbonate de soude qui ne gène point la réaction, ou, lorsqu'ils ne renferment que des traces de potasse, les chauffer sur une lame de platine avec un grand excès de fluorhydrate d'ammoniaque et introduire le résidu dans la flamme, à l'extrémité d'un fil de platine.

Strontium. Les spectres que donnent les terres alcalines sont beaucoup moins simples que ceux des alcalis. Celui que donne le strontium renferme huit raies remarquables, dont six rouges, une orange et une bleue. La sensibilité de la réaction peut être évaluée à 6/100000 de milligramme pour le chlorure de strontium. L'hydrate, le carbonate et surtout le sulfate de strontiane donnent une réaction beaucoup moins intense; il faut es transformer en chlorures en humectant la perle par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'il s'agit du sulfate, on l'expose d'abord à la flamme réductive avant de l'humecter par l'acide chlorhydrique. Quant aux silicates strontifères et autres combinaisons

Digitized by Google

renfermant des acides fixes, on les fond avec du carbonate de soude et on reprend par l'eau, qui laisse la strontiane à l'état de carbonate insoluble. Toutes ces opérations peuvent s'exécuter sur de très-petites quantités de matière.

Calcium. Le spectre du calcium est caractérisé par une raie verte très-intense, et par une raie orange située plus près du rouge que celle du strontium. Il faut, pour produire ces raies, environ 6/100000 de milligrammes de chlorure de calcium. Le sulfate et le carbonate de chaux ne donnent les raies que lorsqu'ils ont perdu dans la flamme une partie de leur acide. En ce qui concerne les silicates attaquables par l'acide chlorhydrique, il suffit de les traiter par ce réactif; quant aux autres, on les attaque par le fluorhydrate d'ammoniaque, et on traite le résidu par l'acide sulfurique. Si ce résidu renferme du potassium, du sodium et du lithium, les raies dues à la présence de ces corps apparaissent; celles de la chaux et de la strontiane ne se montrent qu'un peu plus tard. Lorsque ces deux derniers métaux n'existent qu'en très-petite quantité, on n'aperçoit leurs raies qu'après avoir exposé leurs sulfates à la flamme de réduction, et après les avoir humectés d'une goutte d'acide chlorhydrique.

La plupart des calcaires, outre les raies du calcium, montrent encore celles du potassium, du sodium, du lithium et du strontium, lorsqu'on chauffe ces calcaires soit immédiatement, soit après les avoir transformés en chlorure de calcium.

Barium. Ce métal donne naissance au spectre le plus compliqué; celui-ci se distingue par deux belles raies vertes, accompagnées de plusieurs autres de même couleur. D'après une détermination analogue à celle qui a été faite pour le sodium, on peut conclure que la réaction se produit encore avec 1/1000 de milligramme de chlorate de baryte. Le carbonate et le sulfate de baryte la donnent aussi bien que le chlorure, l'iodure et le bromure de barium. Les silicates sont traités préalablement comme il a été indiqué plus haut. Si l'on a affaire à un mélange dans lequel la chaux domine, on le transforme en azotate et on extrait l'azotate de chaux par l'alcool. La baryte et la strontiane se reconnaissent d'ordinaire facilement l'une à côté de l'autre dans le résidu épuisé par l'alcool. S'il s'agissait de distinguer des traces de baryte et de strontiane, on transformerait ce résidu en chlorures en le calcinant avec du chlorhydrate d'ammoniaque, et on extrairait le chlorure de strontium par l'alcool.

Dans le cours de ces recherches, les auteurs ont rencontré des indices certains de l'existence *d'un nouveau métal alcalin* caractérisé par deux raies bleues : l'une faible, qui se confond presque avec la raie

Digitized by Google

bleue du strontium, et l'autre se rapprochant un peu plus de l'extrémité violette du spectre et qui rivalise en intensité et en netteté avec la raie du lithium.

La nouvelle méthode d'analyse spectrale n'a pas seulement l'avantage d'une sensibilité extrême et d'une grande simplicité, elle permet encore à l'investigation chimique de sortir de notre planète et d'atteindre au delà même de notre système solaire. En effet, ainsi que l'a fait voir M. Kirchhoff (1), et ainsi que le prouvent encore de nouvelles expériences exécutées par les auteurs, soit à l'aide de la lumière solaire, soit à l'aide de la lumière produite par un fil de platine rougi par la pile, le spectre produit par la combustion d'un gaz est *retourné* (c'est-à-dire que les raies brillantes se convertissent en raies noires) lorsqu'un foyer lumineux assez intense se trouve placé derrière la flamme de ce gaz.

On peut de là tirer la conclusion suivante :

Le spectre solaire avec ses raies n'est pas autre chose que le spectre de l'atmosphère solaire *retourné*, c'est-à-dire présentant des raies noires là où le spectre de l'atmosphère solaire montrerait des raies brillantes. Pour analyser l'atmosphère solaire, il suffit donc de trouver des corps qui, introduits dans une flamme, donnent des raies brillantes coïncidant avec les raies obscures du spectre solaire.

Sur les oxydes métalliques représentés par les formules $Mt^4H^6O^6$ et $Mt^2H^4O^4$, par M. N. LAVROFF (2).

I. GROUPE DES COMPOSÉS DÉRIVÉS DES OXYDES DE LA FORMULE $Mt^4H^6O^6$ (3); OXYDES D'ALUMINIUM, DE FER, ETC.

Dans la notation, où les formules de tous les corps sont rapportées à 2 volumes de vapeur, les chlorures, les bromures... de fer, d'aluminium, etc., doivent être représentés par les formules Al^4Cl^6, Al^4Br^6... Fe^4Cl^6, etc. Il s'agit par suite de savoir quelles sont les formules des oxydes hydratés correspondants à ces composés haloïdes, dont l'expression générale est Mt^4R^6. Si les composés Mt^4Cl^6 sont des chloroanhydrides (4) des oxydes hydratés, ceux-ci doivent se représenter par $Mt^4H^6O^6$, et les oxydes anhydres par Mt^4O^3. Si l'on veut maintenir pour les premiers la formule généralement usitée $Mt^2H^3O^3$, les oxydes anhy-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIX, p. 275.

(2) *Journal de Chimie*, par MM. Socoloff et Engelhardt, T. III. Janvier 1860.

(3) Les équivalents adoptés dans ce travail sont ceux de Gerhardt, excepté dans les formules comprises entre crochets [ ].

(4) L'auteur désigne sous le nom de *chloroanhydrides* des chlorures dérivés d'anhydrides par la substitution du chlore à l'oxygène typique. Exemples : Fe^4O^3 et Fe^4Cl^6, $\left.\begin{matrix}PO\\PO\end{matrix}\right\}O^3$ et $2POCl^3$. Il nomme *chloroanhydrides chlorées* des chlorures

Digitized by Google

dres doivent encore s'exprimer par Mt^4O^3; mais dans ce cas les composés haloïdes Mt^4R^6 doivent être considérés comme des chloro-anhydrides chlorées, dérivées des anhydrides Mt^4O^3 (c'est-à-dire $\left.\begin{matrix}Mt^2O\\Mt^2O\end{matrix}\right\}O$). Enfin si l'on adopte la formule de Laurent mtHO ($mt = \frac{2}{5}Mt$), il faut considérer les composés Mt^4R^6 comme des chloro-anhydrides du type sextuple H^6R^6, c'est-à-dire mt^6Cl^6, ou bien comme des chloro-anhydrides chlorées, rapportées au type triple de l'anhydride mt^2O (c'est-à-dire $\left.\begin{matrix}mt^3O\\mt^3O\end{matrix}\right\}O$).

Suivant l'auteur, c'est à la première de ces trois formules que l'on doit donner la préférence. En effet, le symbole mtHO ne saurait être admis, pour deux raisons, savoir : 1° parce qu'il suppose la divisibilité des équivalents de fer, de chrome, etc.; 2° parce qu'il exige que les composés Mt^4R^6 soient rapportés au type triple ou sextuple, au lieu de l'être au type unitaire HCl. Quant à la formule $Mt^2H^3O^3$, elle ne peut être admise par la raison que la somme des atomes de métal et d'hydrogène n'est pas divisible par 2, et que les corps Mt^4Cl^6 ne sauraient être envisagés comme des chloro-anhydrides chlorées, vu la différence trop marquée entre leurs propriétés et celles du perchlorure de phosphore, qui est le véritable représentant de ces anhydrides; tandis que celui-ci échange très-facilement son chlore pour l'oxygène et le groupe HO et donne avec l'eau l'acide phosphorique, les composés Mt^4R^6, au contraire, sont stables et donnent avec l'eau des combinaisons cristallines, tout comme les chlorures MtR, MtR^2, etc. L'auteur fait remarquer encore que l'adoption de la formule $Mt^4H^6O^6$ contribuerait beaucoup à la simplification de la nomenclature et donnerait le moyen d'exprimer bien des combinaisons à formule très-compliquée, par des formules aussi simples que rationnelles.

Voici la liste des principaux composés qui dérivent des oxydes $Mt^4H^6O^6$:

A. *Hydrates et anhydrides (sulfanhydrides):*

1. Hydrates $Mt^4H^6O^6$.

Ce sont les oxydes de fer, de chrome, d'aluminium, de manganèse, d'urane, de nickel et de cobalt. Parmi les produits naturels : la limonite $Fe^4H^6O^6$, etc.

2. Anhydrides $Mt^4H^4O^5$.

Exemples : anhydride artificielle de W. Crum $Al^4H^4O^5$ et anhydride naturelle $Al^4H^4O^5$ analysée par Berthier et Buchholz ; $Ur^4H^4O^5$, etc.

dérivés d'anhydrides par la substitution du chlore à la totalité de l'oxygène typique et non typique. Exemples : $\left.\begin{matrix}PO\\PO\end{matrix}\right\}O^3$ et $2PCl^5$. V. S.

Digitized by Google

3. Anhydrides $Mt^4H^2O^4$.

Le diaspore $Al^4H^2O^4$; la goethite $Fe^4H^2O^4$, etc.

4. Anhydrides Mt^4O^3.

Le rubis, le corindon, le saphir Al^4O^3; la linnéite Co^4S^3 (sulfanhydride naturelle), etc.

5. Anhydrides du type double, triple... $xMt^4H^6O^6 - yH^2O$.

Ces anhydrides correspondent aux composés précédents comme les éthers aux alcools. On en trouve quelques représentants dans la nature.

6. Hydrates des types multiples $xMt^4H^6O^6$.

Les exemples de complication que l'on connaît du type dans les composés organiques rendent très-probable l'existence de ces produits.

B. *Dérivés métalliques (et éthers) des hydrates et des anhydrides:*

1. Dérivés des hydrates $Mt^4H^6O^6$.

Le corps cristallin $Al^4K^2H^4O^6$ (Fremy), etc.

2. Dérivés des anhydrides $Mt^4H^4O^5$.

Oxyde d'urane et de potassium $Ur^4KH^3O^5$; l'oxyde $Ur^4(Ur^4)O^5 = [2UrO,Ur^2O^3]$, etc.

3. Dérivés des anhydrides $Mt^4H^2O^4$.

Les spinelles dont la formule générale est $Mt^4M^2O^4$; la chalcopyrite $Fe^4\overset{\prime\prime}{Cu}{}^4S^4$, etc.

4. Dérivés des anhydrides du type multiple.

Oxyde d'urane et de potassium $Ur^8K^2O^7$, produit de substitution qui dérive du type double de l'anhydride correspondante $2(Mt^4H^2O^4) - H^2O$.

C. *Hydrates complexes* $xMt^4H^6O^6 + yMt^aH^bO^c$ *et leurs anhydrides* $xMt^4H^6O^6 + yMt^aH^bO^c - zH^2O$.

Ces composés correspondent aux sels doubles.

D. *Dérivés acides des composés* A; *c'est-à-dire sels des hydrates et des anhydrides.*

Les *acides monobasiques* donnent 6 espèces de sels :

1. $Mt^4\overset{\prime}{A}cH^5O^6$. Exemples $Fe^4(AzO^2)H^5O^6$; $Fe^4(C^2H^3O)H^5O^6$, etc.

2. $Mt^4\overset{\prime}{A}c^2H^4O^6$. Acétate basique de fer, $Fe^4(C^2H^3O)^2H^4O^6$, etc.

3. $Mt^4\overset{\prime}{A}c^3H^3O^6$ n'a pas de représentants connus.

4. $Mt^4\overset{\prime}{A}c^4H^2O^6$. Exemple $Al^4(C^2H^3O)^4H^2O^6$, etc.

5. $Mt^4\overset{\prime}{A}c^5HO^6$ n'a pas de représentants.

6. $Mt^4\overset{\prime}{A}c^6O^6$ — tous les sels neutres ordinaires.

Digitized by Google

Il peut y avoir encore une multitude de sels dérivés du type multiple : le composé de M. Ordway $Cr^{16}(AzO^2)^3H^{21}O^{24}$ se rapporte au type quadruple.

Les acides bibasiques donnent 3 espèces de sels :

1. $Mt^4\overset{''}{A}cH^4O^6$. Sel de Soubeiran $Fe^4(SO^2)H^4O^6$, etc.

2. $Mt^4\overset{''}{A}c^2H^2O^6$ Exemple $Al^4(SO^2)^2H^2O^6$, etc.

3. $Mt^4\overset{''}{A}c^3O^6$. Ces sels sont très-nombreux.

Il existe encore beaucoup de sels qu'on peut rapporter à un type double, tels que $Mt^8\overset{''}{A}cH^{10}O^{12}$, $Mt^8\overset{''}{A}c^3H^6O^{12}$ et $Mt^8\overset{''}{A}c^5H^2O^{12}$.

Aux *acides tribasiques* correspondent les sels :

1. $Mt^4\overset{'''}{A}cH^3O^6$, comme $Al^4(PO)H^3O^6$ qui a plusieurs représentants parmi les minéraux, et

2. $Mt^4\overset{'''}{A}c^2O^6$ — formule générale de tous les sels neutres des acides phosphorique, arsénique, etc.

Les *acides quadribasiques* ne donnent qu'une seule espèce de sels du type normal : $Mt^4\overset{''''}{A}cH^2O^6$. L'allophane et le kaolin ont la composition $Al^4\overset{''''}{Si}{}^2H^2O^6$.

Les sels neutres de ces acides appartiennent au type double. Exemple : pyrophosphates d'alumine $Al^8(P^2O^3)^3O^{12} + 10H^2O$. — $(P^2\overset{''''}{O}{}^3)$ est considéré comme le radical tétratomique de l'acide pyrophosphorique $\left.\begin{matrix}P^2O^3\\H^4\end{matrix}\right\}O^4)$. — $Al^8(\overset{''''}{Si}{}^2)^3O^{12}$ qui a des représentants parmi plusieurs espèces minérales.

E. *Dérivés mixtes des composés* A.

Ils s'obtiennent par la substitution de l'hydrogène simultanément par le radical métallique et le radical acide. Exemples : l'alun basique $Al^{12}(SO^2)^4K^2H^8O^{18} + 5H^2O$; la chalcolithe $Ur^4(PO)CuH^2O^6$, etc.

F. *Produits de substitution des oxydes composés* C *et de leurs anhydrides.*

Cette catégorie embrasse tous les sels doubles. Alun ordinaire $Al^4(SO^2)^3O^6 + SK^2O^4$, etc.

G. *Haloïdo-anhydrides, c'est-à-dire chloranhydrides, bromanhydrides, etc.*

Elles peuvent être de 6 espèces :

1. $Mt^4H^5RO^5$ (1). Exemple $Al^4H^5ClO^5$, composé qu'on obtient en saturant le chlorure d'aluminium en dissolution par l'hydrate d'alumine.

2. $Mt^4H^4R^2O^4$. Le sel de Moberg $Cr^4Cl^2O^2$ ou $[Cr^2Cl^3 + 2Cr^2O^3]$ n'est que l'anhydride de $Cr^4H^4Cl^2O^4$.

3. $Mt^4H^3R^3O^3$. Ces chloranhydrides sont encore inconnues.

(1) R représente 1 atome de chlore, de brome, etc., qui prend la place de HO dans le type $Mt^4H^6O^6$.

Digitized by Google

B. *Dérivés métalliques et éthers des hydrates et des anhydrides.*

1. Dérivés des hydrates $Mt^2H^4O^4$.

Villarsite, olivine $Si^2Mg^4O^4$; batrachite $Si^2Ca^2Mg^2O^4$; éther $Si^2(C^2H^5)^4O^4$ (Ebelmen), etc.

2. Dérivés des anhydrides $Mt^2H^2O^3$.

Le sel $Si^2Na^2O^3 + 9H^2O$, $+ 8H^2O$, $+ 6H^2O$, etc. (Hermann, Moberg); diopside Si^2CaMgO^3; éther $Si^2(C^2H^5)^2O^3$, etc.

3. Dérivés des anhydrides du type double.

Okénite $Si^4Ca^2H^4O^7$; sel de Fuchs $Si^4KH^3O^6$; éther $Si^4(C^2H^5)^2O^5$ (Ebelmen), etc.

4. Dérivés des anhydrides du type triple.

Rhyakolite $Si^6Mt^2(\overset{IIII}{Al^4})O^{10}$, etc.

5. Dérivés des anhydrides du type quadruple.

Leucite $Si^8(\overset{IIII}{Al^4})\,Mt^2O^{12}$, etc.

6. Dérivés des anhydrides du type quintuple.

Métastannate de potassse $Sn^{10}K^2H^8O^{15}$, etc.; titanite $(SiTi)^{10}Ca^6O^{13}$, etc.

7. Dérivés des anhydrides du type sextuple.

Feldspath $Si^{12}(\overset{IIII}{Al^4})M^2O^{16}$; mica à 2 axes $Si^{12}(\overset{IIII}{Al^4})^3R^2O^{22}$, etc.

C. *Dérivés acides des composés* A.

Acides doubles et sels.

Dérivés à radicaux acides monobasiques.

Azotates de zircone.

Dérivés à radicaux acides bibasiques.

$Zr^2(SO^2)^2O^4$, etc.

Dérivés à radicaux *tribasiques.*

La datholite est le sel calcaire de l'acide $Si^2BoH^3O^5 = Si^2H^4O^4 + BoH^3O^3 - 2H^2O$, etc.

D. *Oxydes doubles* $xMt^2H^4O^4 + yMt^aH^bO^c$ *et leurs anhydrides.*

$Sn^2(AsO)H^7O^7 = Sn^2H^4O^4 + \left.\begin{matrix}AsO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$; $Sn^2(PO)H^7O^7 = Sn^2H^4O^4 + \left.\begin{matrix}PO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ (Häffely), etc.

E. *Dérivés mixtes des composés* A, B, C *et* D.

Datholite $Si^2BoCa^2HO^5$, etc.

F. *Haloïdo-anhydrides.*

Chlorure de silicium Si^2Cl^4; Sn^2Cl^4, etc.

G. *Dérivés métalliques des composés* F.

Ils sont encore inconnus.

Digitized by Google

H. *Dérivés acides des composés* F.

Les tourmalines, l'axinite, etc.

J. *Haloïdo-anhydrides doubles des composés* D.

Les combinaisons de la formule $Mt^2R^4 + xH^aR^b$, par exemple l'acide hydrofluo-silicique $Si^2Fl^4 + 2HFl$ et ses sels; $Ti^2Cl^4 + 2TiCl$, etc.

Il existe encore des amides correspondant aux composés qui précèdent.

Sur les combinaisons polysiliciques. Remarques à l'occasion du Mémoire précédent, par **M. Ad. WURTZ.**

Dans le travail qui précède, M. Lavroff adopte pour le chlorure de silicium et la silice les formules Si^2Cl^4 et Si^2O^2. Comme dans aucune des combinaisons qu'il a formulées il n'entre une quantité de silicium moindre que celle qui est représentée par la formule $Si^2 = 28$, il convient de considérer cette quantité comme le poids atomique du silicium ($\cancel{S}i = 28$). D'après cela, la composition du chlorure de silicium et celle de la silice sont représentée par les formules $\cancel{S}iCl^4$ et $\cancel{S}iO^2$ (M. Odling), et le silicium devient un élément tétratomique (M. Kekulé).

C'est dans la polyatomicité du silicium et de certains métaux et dans la faculté que possèdent les éléments et radicaux polyatomiques de s'accumuler dans des combinaisons formées par condensation moléculaire qu'il faut chercher les causes de la complication de certains silicates. Je crois avoir donné une démonstration évidente de cette propriété curieuse des radicaux polyatomiques par la manière dont j'ai formulé les alcools et acétates polyéthyléniques. Ici encore la chimie organique a devancé la chimie minérale et est en mesure de lui prêter ses règles.

Nous pouvons concevoir que l'alcool triéthylénique, par exemple, se forme par l'addition de 3 molécules de glycol qui se condensent en une seule molécule complexe, avec élimination de 2 molécules d'eau.

$$3\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2 = 3\left(\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^4\right. + 2H^2\cancel{O}$$

De même nous pouvons admettre que des acides polysiliciques prennent naissance par l'addition de plusieurs molécules d'acide silicique hydraté $\left.\begin{matrix}\cancel{S}i\\H^4\end{matrix}\right\}\cancel{O}^4$, avec élimination de plusieurs molécules d'eau. Ainsi il existe deux acides trisiliciques hydratés formés, l'un par l'addition de 3 molécules d'acide silicique avec élimination de 4 molécules

Digitized by Google

d'eau, l'autre par l'addition de 3 molécules d'acide silicique avec élimination de 5 molécules d'eau. Ces analogies, que nous pouvons admettre dans le mode de formation ou de dérivation de ces corps, se traduisent aussi par une certaine analogie dans la structure moléculaire, quoique d'ailleurs ces corps appartiennent à des types différents.

$$\left.\begin{matrix}(\cancel{C}^2H^4)'' \\ (\cancel{C}^2H^4)'' \\ (\cancel{C}^2H^4)'' \\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^4 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''''}{\cancel{S}i} \\ \overset{''''}{\cancel{S}i} \\ \overset{''''}{\cancel{S}i} \\ H^4\end{matrix}\right\}\cancel{O}^8 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''''}{\cancel{S}i} \\ \overset{''''}{\cancel{S}i} \\ \overset{''''}{\cancel{S}i} \\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^7$$

(Voir page 447.)

Hydrate triéthylénique. — Hydrate polysilicique de M. Doveri et de M. Fremy. — Hydrate polysilicique de M. Doveri.

Ainsi que M. Lavroff le fait justement remarquer, le feldspath appartient à un type 6 fois condensé, et l'acide polysilicique hydraté qui lui correspond serait formé par l'addition de 6 molécules d'acide silicique hydraté $6\left(\begin{matrix}\cancel{S}i \\ H^4\end{matrix}\right\}\cancel{O}^4\right)$, avec élimination de 8 molécules d'eau. Lorsque dans cet acide, dont la composition est représentée par la formule $\begin{matrix}6\cancel{S}i \\ H^8\end{matrix}\Big\}\cancel{O}^{16}$, 6 atomes d'hydrogène sont remplacés par le groupe Al^4 et 2 atomes d'hydrogène par 2 atomes de potassium, il en résulte du feldspath orthose $\begin{matrix}6\cancel{S}i \\ Al^4 \\ K^2\end{matrix}\Big\}\cancel{O}^{16}$.

Mais il convient d'introduire un changement dans cette notation, car les raisons qui doivent faire adopter pour le chlorure de silicium et la silice les formules $\cancel{S}iCl^4$ et $\cancel{S}i\cancel{O}^2$ militent aussi, dans le cas du chlorure d'aluminium et de l'alumine, pour les formules $\cancel{Al}Cl^6$ et $\cancel{Al}\cancel{O}^3$. Dans ces formules, le symbole $\cancel{Al}$ représente un atome d'aluminium hexatomique $(\overset{''''''}{Al})$ ou $(\overset{vi}{Al}) = 55$. Cela étant posé, la composition du feldspath peut être représentée par la formule relativement simple :

$$\begin{matrix}6\cancel{S}i \\ \cancel{Al} \\ K^2\end{matrix}\Big\}\cancel{O}^{16}.$$

De même on peut représenter la composition du pyrophosphate d'alumine par la formule :

$$\begin{matrix}6(P\cancel{O})''' \\ 2\cancel{Al}\end{matrix}\Big\}\cancel{O}^{15}.$$

Telle est l'expression typique véritable des formules si bien indiquées par M. Lavroff.

Digitized by Google

Ajoutons que si l'aluminium est hexatomique, il doit en être de même pour le ferricum, etc. La comparaison des composés glycériques avec les composés ferriques m'avait conduit autrefois (1) à cette conséquence que la composition de l'oxyde ferrique ne peut pas être exprimée par la formule $\left.\begin{matrix}fe\\fe\end{matrix}\right\}\Theta$, dans laquelle le ferricum représente $\frac{2}{3}$Fe. Depuis que les expériences de MM. Deville et Troost nous ont appris la véritable condensation du chlorure ferrique et par conséquent des combinaisons ferriques, l'assimilation de ces combinaisons aux composés glycériques n'est plus possible. Le glycéryle $\mathfrak{C}^3H^5$ est triatomique; le ferricum est hexatomique et doit être comparé au saccharyle $\mathfrak{C}^6H^6$.

$$\left.\begin{matrix}\mathfrak{C}^6H^6\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}Fe\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6 \quad (2)$$

Glucose. Hydrate ferrique.

Observations sur les liqueurs salines sursaturées, par M. A. TERREIL (3).

Lorsqu'on chauffe vers 40 ou 50° un tube de verre qui doit servir à faire passer de l'air à travers une dissolution sursaturée de sulfate de soude et qu'on le laisse refroidir au sein de la liqueur, on peut faire arriver, par ce tube, de l'air ordinaire (non tamisé par le coton), sans qu'il y ait jamais cristallisation.

On obtient le même résultat lorsqu'on plonge dans de l'eau distillée l'extrémité du même tube avant de l'introduire dans la dissolution.

La cristallisation n'a pas lieu davantage : 1° quand l'air qui y passe a été porté vers 40° seulement; 2° quand on y fait tomber un corps soluble qu'on a préalablement chauffé vers 40° et qui s'est refroidi à l'abri des courants d'air; 3° quand on y introduit un corps insoluble trempé dans l'eau distillée, ou chauffé légèrement avant l'expérience, puis refroidi à l'abri des courants d'air.

Lorsqu'on introduit dans de la glace pilée une fiole renfermant une solution de sulfate de soude sursaturée, on observe que la température de la dissolution reste pendant plusieurs heures stationnaire entre 5 et 6° au-dessus de 0°, mais toujours en s'abaissant très-lentement à 4°,2; à cette température, la cristallisation se fait avec une rapidité remarquable et le thermomètre monte vers 25°.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LI, p. 101.

(2) $\mathfrak{C}=12$; $H=1$; $\Theta=16$; $\mathfrak{S}i=28$; $Fe=112$; $\mathfrak{F}e=56$; $Al=55$.

(3) *Comptes rendus*, T, LI, p. 505. Septembre 1860.

Digitized by Google

La température d'une dissolution sursaturée préparée depuis trente-six heures est toujours de 1/2° et même de 1° au-dessus de la température ambiante; il faut attendre souvent plus de cinquante heures pour qu'elle se mette en équilibre de température avec l'air ambiant.

CHIMIE MINÉRALE

Action du gaz ammoniac sec sur l'anhydride sulfurique, par M. A. WORONIN (1).

Suivant l'auteur, le produit blanc pulvérulent qu'on obtient en faisant agir les vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur l'ammoniaque gazeuse consiste principalement en sulfamate d'ammoniaque. Par l'évaporation à la température ordinaire d'une dissolution aqueuse de ce produit, il se forme en abondance des cristaux dont la composition peut être exprimée par la formule $SO^3AzH^2(AzH^4) + SO^3AzH^2(H)$ (2) représentant du sulfamate d'ammoniaque uni à de l'acide sulfamique; ce composé est donc identique avec celui qui a été préparé par M. Jacquelain, en faisant agir le gaz ammoniac sec sur l'anhydride sulfurique. Dissous dans l'eau, ce sel ne donne pas de précipité avec le chlorure de barium seul, mais bien avec ce chlorure et l'ammoniaque; le précipité qui se forme dans cette dernière circonstance est du sulfamate de baryte basique qui, traité convenablement par l'acide sulfurique, se transforme en sulfamate de baryte neutre avec production de sulfate de baryte. Le sel barytique neutre peut être obtenu en très-beaux cristaux; la formule $SO^3NH^2(Ba)$ exprime sa composition. Il est peu soluble dans l'eau froide; chauffé avec de l'eau, il se décompose en donnant du sulfate de baryte; le sulfate de potasse le convertit en sulfamate de potasse, petits cristaux transparents qui, traités par le chlorure de barium et l'ammoniaque, se transforment en sulfamate de baryte basique.

Note sur la passivité du fer, par M. E. SAINT-EDME (3).

Lorsqu'on plonge un morceau de fer dans l'acide azotique ordinaire il est violemment attaqué ; si on le retire, la couche liquide qui y reste adhérente continue son action : on attend que l'acide ait disparu

(1) *Journal de Chimie*, par MM. Socoloff et Engelhardt, T. III, p. 273. Mai 1860.

(2) O = 16; S = 32; Az = 14; H = 1.

(3) *Comptes rendus*, T. LI, p. 507. Septembre 1860.

Digitized by Google

à la surface du métal, puis on le plonge de nouveau dans l'acide azotique ordinaire ; la couche de rouille se dissout dans le liquide, le fer devient d'un blanc mat et n'est plus attaqué. Si on le frotte, il redevient attaquable.

Sur la constitution chimique des fontes et des aciers,
par **M. E. FREMY** (1).

Les expériences que l'auteur fera connaître dans un Mémoire spécial tendent à prouver que les fontes et les aciers, qui sont considérés comme des carbures de fer, sont plutôt des combinaisons de métal avec un radical complexe pouvant être comparé au cyanogène, et qui se produit directement comme lui par la combinaison du carbone avec l'azote atmosphérique. La matière brune et l'huile infecte qui se forment dans l'action des acides sur les fontes et sur les aciers seraient les produits de décomposition de ce radical composé.

Sur une fonte de fer obtenue avec des minerais manganésifères,
par **M. K. LIST** (2).

Cette fonte ne renfermait pas une quantité très-considérable de manganèse, 3,80 % seulement, et 1,46 de silicium, mais elle était très-peu carburée, circonstance facile à expliquer par la présence des oxydes de manganèse.

Note sur la composition des acides du manganèse,
par **M. J. PERSONNE** (3).

L'auteur rappelle qu'il y a dix ans il a publié, en commun avec M. Lhermite, plusieurs analyses qui confirment pleinement la composition attribuée à ces acides par M. Mitscherlich.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Présence du cuivre dans l'eau de Balaruc, par **M. BÉCHAMP** (4).

La quantité de cuivre signalée dans l'eau de Balaruc est telle que si le métal y existait à l'état de sulfate, 10 litres d'eau renfermeraient plus de 14 centigrammes de ce sel.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 567. Octobre 1860.
(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CX, p. 328. 1860. N° 6.
(3) *Comptes rendus*, T. LI, p. 214. Août 1860.
(4) *Comptes rendus*, T. LI, p. 213. Août 1860.

Digitized by Google

Sur le minéral de manganèse d'Olpe, par **M. K. LIST** (1).

Dans la mine de Löh, près de Rothemühl, sur la Bigge, à deux lieues au sud d'Olpe, on exploite depuis 1829 un filon de fer oxydé hydraté, qui traverse la grauwacke. Ce filon est croisé par un filon de galène et de fer carbonaté, dans le voisinage duquel le filon principal renferme de la psilomélane, mélangée au minerai de fer en assez grande quantité pour être exploitée et livrée au commerce après avoir été bocardée et lavée pour la séparer de ses parties argileuses.

Le minérai de manganèse se trouve en masses tantôt concrétionnées, tantôt compactes, mélangées de parties fibreuses formées probablement de pyrolucite d'une grande dureté (elles rayent le feldspath et jusqu'aux faces prismatiques du quartz), d'une couleur gris de fer et d'une densité de 4,699.

L'analyse a donné les résultats suivants, remarquables par le faible excès d'oxygène :

Manganèse	61,37	Mn^3O^4
Oxygène	23,80	
Oxygène en excès	4,49	
Oxyde de cuivre	1,28	00,66
Oxyde de cobalt	0,31	
Chaux	0,37	
Potasse	1,36	
Eau	4,02	
Partie insoluble	2,51	
	99,51	

L'auteur exprime ces résultats par la formule :

$$2MnO,3MnO^2 + HO$$

qu'il ne propose pourtant pas d'appliquer à toutes les psilomélanes.

CHIMIE ANALYTIQUE

Notices analytiques, par **M. H. ROSE** (2).

Séparation de l'alumine et de la chaux. — On sépare ordinairement ces bases par l'ammoniaque; dans l'application de ce procédé, il faut

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* T. CX, p. 321. 1860. N° 6.
(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie,* T. CX, p. 292. 1860. N° 6.

Digitized by Google

éviter soigneusement l'accès de l'air atmosphérique, parce que l'ammoniaque, en absorbant l'acide carbonique, précipiterait avec l'alumine une partie de la chaux. Le même inconvénient se présente lorsqu'on sature à peu près la liqueur d'ammoniaque, pour précipiter ensuite l'alumine par le sulfhydrate d'ammoniaque. En général, il est nécessaire de redissoudre l'alumine ainsi précipitée et de s'assurer si elle ne renferme plus de chaux.

On peut, par une précaution très-simple, éviter toutes ces causes d'erreurs; il suffit pour cela, lorsqu'on a précipité l'alumine par l'ammoniaque, de faire bouillir doucement le mélange jusqu'à ce qu'il ne présente plus l'odeur de l'ammoniaque. Quand même l'ammoniaque employée serait un peu carbonatée, à l'ébullition le carbonate de chaux précipité avec l'alumine serait décomposé par le sel ammoniacal et complétement redissous. Il n'est pas nécessaire d'ajouter que la quantité de sel ammoniacal (chlorhydrate) doit être suffisante pour permettre cette dissolution.

Lorsque l'alumine est maintenue longtemps à l'ébullition avec la liqueur dans laquelle on l'a précipitée, il arrive souvent qu'elle prend une consistance gélatineuse telle, qu'elle bouche complétement les pores du filtre et qu'il est impossible de la laver. Il faut alors, comme l'a indiqué M. Schafgotsch, porter le filtre avec l'alumine à une douce chaleur, jusqu'à ce que cette dernière, ayant beaucoup diminué de volume, soit encore assez humide pour mouiller le papier du filtre quand on l'y appuie. A cet état, elle se lave très-bien, en particulier avec l'eau chaude. Si la dessiccation a été poussée trop loin et si l'alumine a pris une consistance cornée, elle se laisse très-difficilement pénétrer par l'eau.

Quand il s'agit de séparer de l'alumine de très-petites quantités de chaux, on peut opérer ainsi : On ajoute à la solution une certaine quantité d'acide tartrique et on sursature avec de l'ammoniaque. En présence d'une quantité suffisante d'alumine ou d'une autre base à trois atomes d'oxygène, la chaux ne se précipite pas à l'état de tartrate de chaux, mais on peut la précipiter par l'acide oxalique. Quant à l'alumine, elle ne peut se doser que par évaporation de la liqueur et calcination du résidu.

La *séparation de l'alumine et de la magnésie* s'exécute très-bien au moyen de l'ammoniaque, avec ébullition de la liqueur, selon la méthode indiquée précédemment pour la chaux. Il faut remarquer que l'alumine retient de très-légères traces de magnésie, assez peu toutefois pour que cette méthode soit préférable à celles qui se fon-

Digitized by Google

dent sur l'emploi du bicarbonate alcalin ou du sulfhydrate d'ammoniaque.

Lorsqu'on doit séparer de l'alumine de très-petites quantités de chaux et de magnésie, on peut employer le second procédé indiqué, et après avoir précipité la chaux à l'état d'oxalate dans la liqueur tartrique et ammoniacale, précipiter la magnésie à son tour par le phosphate de soude.

Séparation de la strontiane et de la chaux. — La meilleure méthode est celle de Stromeyer, qui consiste à séparer les azotates des deux bases par l'alcool absolu; on peut la rendre encore plus rigoureuse en ajoutant à l'alcool son volume d'éther. Ce mélange ne dissout que 1/60000 de son poids d'azotate de strontiane, tandis que l'alcool absolu en dissout 1/8500.

Un autre procédé consiste à précipiter la strontiane par un grand excès d'une solution concentrée d'un sulfate alcalin; la chaux reste dissoute à l'état de sel double. Ce procédé est applicable même aux sulfates. Il faut employer environ 50 parties de sulfate d'ammoniaque, dissous dans quatre fois son poids d'eau pour une partie de selde strontiane et laisser reposer douze heures, ou faire bouillir quelque temps en remplaçant l'eau et l'ammoniaque évaporées.

La petite quantité de sulfate de strontiane qui reste dissous forme peu à peu avec le sulfate alcalin un sel double insoluble dans l'excès de sulfate alcalin, et qui se précipite avec le sulfate de strontiane.

Le précipité lavé et séché est calciné dans un creuset de platine, puis humecté d'acide sulfurique et calciné de nouveau.

Quant à la chaux, elle est précipitée dans la liqueur filtrée et dans les eaux de lavage par l'oxalate d'ammoniaque.

Les résultats ainsi obtenus ne sont pas aussi exacts que ceux fournis par la méthode de Stromeyer.

Séparation du peroxyde de fer, de la chaux et de la magnésie. — Ces bases peuvent être séparées de la même manière que l'alumine, la chaux et la magnésie. L'oxyde de fer reste mélangé à de très-petites quantités de magnésie, mais ne renferme plus trace de chaux. L'oxyde de fer se sépare dans un état où il est facile à laver, surtout avec l'eau chaude.

Lorsqu'on a très-peu de chaux et de magnésie en présence de beaucoup de peroxyde de fer, si l'on ajoute de l'acide tartrique à la solution et si l'on sursature par l'ammoniaque, il ne se précipite rien, et on pourra séparer successivement la chaux par l'acide oxalique, la magnésie par le phosphate de soude, et enfin précipiter l'oxyde de fer par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Digitized by Google

Dosage du manganèse. — Il est souvent utile de transformer le protoxyde de manganèse en sesquioxyde ou même en oxydes supérieurs, pour séparer ce métal d'autres bases. Cette transformation se fait au moyen du chlore. Pour qu'elle soit complète, il faut saturer la liqueur par du chlore et ensuite y ajouter un excès d'une base énergique. L'oxydation du manganèse va d'autant plus loin que la base employée est plus forte, la solution plus étendue et la température plus élevée. La potasse, l'ammoniaque et le carbonate de baryte précipitent tout le manganèse à l'état de sesquioxyde ou de peroxyde, à condition que la liqueur soit assez étendue et fortement chargée de chlore. Lorsque l'action du chlore dure trop longtemps, il peut se former de l'acide permanganique, après saturation par la base et après un long repos. Cette production a toujours lieu, et en quantité très-notable, lorsque la base est ajoutée à la liqueur avant le passage du chlore.

La *séparation du protoxyde de manganèse et de l'alumine* se fait d'ordinaire à l'aide de l'ammoniaque; mais, même en présence d'un excès de sels ammoniacaux, l'alumine entraîne une certaine quantité de protoxyde de manganèse, qui se suroxyde à l'air et colore le précipité en brun. La séparation se fait d'une manière beaucoup plus complète lorsqu'on ajoute à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque et lorsqu'on la fait bouillir avant l'addition de l'ammoniaque. Si la liqueur est acide, et surtout si elle renferme de l'acide chlorhydrique libre, il n'est pas nécessaire d'y introduire du chlorhydrate d'ammoniaque; il suffit de la faire bouillir avant de la sursaturer par l'ammoniaque. Après la sursaturation, on maintient l'ébullition aussi longtemps qu'on remarque une odeur ammoniacale. A ce moment la précipitation de l'alumine est complète, et on n'a pas à craindre que le protoxyde de manganèse absorbe l'oxygène de l'air en l'absence d'ammoniaque libre.

Souvent l'alumine, même après lavage, montre encore une légère teinte rougeâtre; mais la quantité de manganèse qu'elle retient est si faible qu'on ne peut pas la reconnaître au chalumeau, et qu'après calcination l'alumine devient parfaitement blanche.

Séparation du protoxyde de manganèse et de la magnésie. — Le procédé ordinaire, fondé sur la précipitation du manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque, n'est pas très-exact, le sulfure de manganèse étant un peu soluble dans les sels ammoniacaux et ne se déposant qu'à la longue.

On réussit beaucoup mieux en étendant la liqueur, ajoutant de l'acétate de soude, chauffant et faisant passer un courant de chlore

Digitized by Google

à travers la liqueur encore chaude. La solution, devenue pourpre par la formation d'acide permanganique, est sursaturée d'ammoniaque et portée à l'ébullition pour chasser l'excès d'ammoniaque. L'acide permanganique est décomposé et tout le manganèse est précipité à l'état de sesquioxyde, tandis que la magnésie reste dissoute et peut être précipitée de la liqueur filtrée.

Si la quantité de magnésie contenue dans la solution est considérable, après le traitement par le chlore il faut ajouter, outre l'ammoniaque, une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque.

Lorsqu'on a en même temps du manganèse, de la magnésie et de l'alumine, on ne peut pas séparer les deux protoxydes de l'alumine par l'ébullition de la liqueur renfermant du chlorhydrate d'ammoniaque, et ensuite la magnésie du manganèse, par le procédé que nous venons d'indiquer. On aurait à craindre la production de chlorure d'azote. Il vaut mieux, dans ce cas, précipiter l'alumine par le carbonate de baryte, et séparer ensuite les deux protoxydes comme on l'a indiqué précédemment.

La *séparation du protoxyde de manganèse et de la chaux* se fait très-aisément en saturant de chlore la dissolution suffisamment étendue, précipitant le manganèse par l'ammoniaque, faisant bouillir pour chasser l'excès d'ammoniaque et filtrant. Il n'est pas nécessaire d'éviter l'accès de l'air au moment de la filtration.

Étant donné un mélange d'alumine, de protoxyde de manganèse, de magnésie et de chaux, on peut séparer ces corps de la manière suivante : On fait passer du chlore dans la liqueur étendue, on sursature par l'ammoniaque et on fait bouillir. La liqueur filtrée renferme la magnésie et la chaux, que l'on sépare par les procédés connus. Quant au précipité, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on sépare l'alumine du protoxyde de manganèse par l'ammoniaque, et à l'aide de l'ébullition.

On pourrait aussi, après avoir ajouté du chlorhydrate d'ammoniaque, précipiter immédiatement l'alumine par le carbonate de baryte, et séparer ensuite le manganèse de la chaux et de la magnésie par oxydation à l'aide du chlore.

Séparation du peroxyde de fer et du protoxyde de manganèse. — Lorsqu'on n'a que peu de manganèse en présence de beaucoup de fer, on peut opérer comme pour l'alumine et le protoxyde de manganèse.

Si au contraire la quantité de manganèse est considérable, le sesquioxyde de fer entraîne du protoxyde de manganèse, qui n'est pas redissous par l'ébullition de la liqueur renfermant du chlorhydrate d'am-

Digitized by Google

moniaque. Il faut alors dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et précipiter une seconde fois par l'ammoniaque, en chauffant la liqueur pour chasser l'excès d'ammoniaque.

On ne peut éviter la formation de traces de sesquioxyde de manganèse qu'en portant à l'ébullition la liqueur chlorhydrique, en ajoutant l'ammoniaque et en maintenant l'ébullition sans interruption, jusqu'à volatilisation de l'excès d'ammoniaque.

Si l'on a en présence, outre les deux oxydes précédents, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie, lorsque le manganèse n'est pas trop abondant, on traite la liqueur par le chlore et on précipite par l'ammoniaque, avec l'aide de l'ébullition, l'alumine, le peroxyde de fer et le sesquioxyde de manganèse. On redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, et dans la solution, on sépare par l'ammoniaque l'alumine et le peroxyde de fer du manganèse.

La séparation du peroxyde de fer et du protoxyde de manganèse peut d'ailleurs s'effectuer d'après les méthodes connues, c'est-à-dire par l'ébullition, après addition d'un acétate alcalin ou par le succinate d'ammoniaque.

Séparation du peroxyde de fer et de l'oxyde de zinc. — L'oxyde de zinc ne peut pas être complétement séparé du peroxyde de fer (ni de l'alumine) par l'ébullition d'une liqueur renfermant du chlorhydrate d'ammoniaque. Les meilleures méthodes sont celles qui se fondent sur l'emploi du succinate d'ammoniaque ou des acétates alcalins, avec ébullition de la liqueur.

Recherches sur le fluorure de calcium de la Toscane et sur l'équivalent du fluor, par **M. S. DE LUCA** (1).

On trouve à Gerfalco, en Toscane, du fluorure de calcium d'une pureté pour ainsi dire absolue ; sa densité, déterminée à 18°, est de 3,162. L'action de la chaleur fait subir au minéral une perte de poids d'environ 0,4 %.

On s'en est servi pour déterminer l'équivalent du fluor en attaquant le fluorure par l'acide sulfurique. L'action est très-lente à se terminer.

Il résulte de ces expériences que l'équivalent du fluor, en partant de celui de l'hydrogène égal à l'unité est représenté par le nombre 19 ; les nombres obtenus ont été les suivants :

18,87 — 18,97 — 18,99 — 19,02.

Ces résultats s'accordent avec ceux obtenus par M. Dumas.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 301. Août 1860.

Digitized by Google

Recherche de l'azote et des matières organiques dans les substances minérales, par **M. DELESSE** (1).

On s'est servi pour les dosages d'azote du procédé Will et Varrentrapp, perfectionné par M. Peligot.

Un grand nombre de minéraux renferment de l'azote et des matières organiques, même lorsqu'ils sont très-bien cristallisés.

La chaux fluatée verte	contient	0,08	millièmes	d'azote.
Le quartz enfumé du granit	—	0,20	—	—
L'opale du trachyte	—	0,30	—	—
L'opale des Geysers d'Islande	—	0,12	—	—
La calcédoine du mélapyre	—	0,07	—	—
L'émeraude aigue-marine	—	0,04	—	—
La topaze du Brésil	—	0,22	—	—

Les divers silicates (pyroxène, grenat, mica, etc.) ne donnent que peu d'azote ; il en est de même des hydrosilicates tels que le talc, la stéatite, les zéolithes.

La baryte sulfatée blanche à grands cristaux	contient	0,10	mill.	d'azote.
Le gypse grenu de Paris	—	0,26	—	—
Le spath d'Islande très-transparent	—	0,15	—	—
La chaux carbonatée des stalactites	—	0,15	—	—
Un fer carbonaté spathique	a donné	0,19	—	—
Une smithsonite concrétionnée	—	0,17	—	—

Cet azote n'est pas accidentel et ne provient pas d'infiltrations de la surface.

Les corps oragnisés fossiles provenant soit d'animaux, soit de végétaux, renferment une grande proportion d'azote et de matières organiques.

Recherche de l'azote et des matières organiques dans les substances minérales, par **M. DELESSE** (2).

La plupart des roches contiennent des matières organiques dont la proportion est du même ordre que celle des minéraux et des corps organisés qui les composent. (Voir l'article précédent.)

L'auteur a soumis à un tel examen la majeure partie des roches éruptives et des roches stratifiées.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 286. Août 1860.

(2) *Comptes rendus*, T. LI, p. 405. Septembre 1860.

Digitized by Google

CHIMIE ORGANIQUE

Sur quelques dérivés du pétrole, par M. H. UELSMANN (1).

Le travail de M. Eisenstuck sur le pétrole laissait indécise la question de savoir si les hydrogènes carbonés que cette huile renferme appartiennent à la série C^nH^n ou à la série C^nH^{n+2}. M. Uelsmann s'est servi des produits préparés par M. Eisenstuck pour continuer les recherches que ce dernier chimiste avait interrompues.

Les parties du pétrole bouillant de 135 à 140° et de 140 à 145° ont donné à l'analyse des nombres s'accordant avec la formule $C^{18}H^{20}$. En traitant par le chlore la partie bouillant entre 140 et 145°, formant une couche au-dessus de l'eau, on a obtenu un liquide qui, après fractionnement, a passé principalement de 170 à 175° et de 200 à 210°. Ces deux parties ont pour formule $C^{18}H^{19}Cl$ et $C^{36}H^{37}Cl^3$. Le dernier corps est sans doute un mélange. Un liquide bouillant à une température encore plus élevée, entre 225 et 230°, a pour formule $C^{18}H^{18}Cl^2$. Maintenus longtemps à l'ébullition avec du sodium, ces produits chlorés se sont transformés en un liquide bouillant entre 135 et 140°, et dont la composition répond à la formule $C^{18}H^{18}$.

La portion des hydrogènes carbonés primitifs bouillant de 135 à 140° ayant été traitée à l'ébullition par le perchlorure de phosphore, a fourni les mêmes corps que ceux obtenus par l'action du chlore.

Après avoir chauffé en vase clos, pendant trois jours, le corps $C^{18}H^{19}Cl$ avec une solution alcoolique de potasse, on a obtenu un mélange du chlorure primitif et de l'hydrocarbure $C^{18}H^{18}$. Les parties de ce produit qui possèdent un point d'ébullition supérieur à 135° ayant été traitées encore pendant 48 heures par la potasse alcooliqne, ont fourni un liquide bouillant entre 145 et 150° et renfermant de l'oxygène.

La potasse alcoolique transforme le corps $C^{36}H^{37}Cl^3$ en $C^{36}H^{36}Cl^2$, bouillant de 190 à 195°, et en continuant l'opération sous pression, on arrive à former un produit que l'auteur regarde comme un mélange du chlorure précédent avec un corps $C^{36}H^{36}O^2$, dérivé du chlorure en vertu de l'équation :

$$C^{36}H^{36}Cl^2 + 2HO = C^{36}H^{36}O^2 + 2HCl.$$

Le chlorure $C^{18}H^{18}Cl^2$ donne, par la potasse alcoolique, un produit

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 279. [Nouv. sér., T. XXXVIII.]

Digitized by Google

bouillant de 145 à 150° et renfermant, outre une portion du chlorure primitif, un hydrocarbure auquel l'auteur assigne la formule $C^{18}H^{16}$.

Sur l'électrolyse d'un mélange d'alcool et d'acide azotique, par MM. J. Ch. D'ALMEIDA et P. P. DEHÉRAIN (1).

L'électrolyse d'un mélange de trois volumes d'alcool ordinaire et d'un volume d'acide azotique fournit : 1° de l'aldéhyde; 2° de l'éther acétique ; 3° probablement de l'éther formique ; 4° de l'ammoniaque ; 5° des ammoniaques composées.

Recherches sur l'essence du Citrus Lumia, par M. S. DE LUCA (2).

Le *Citrus Lumia* abonde en Calabre et en Sicile ; son fruit, qui ressemble beaucoup au citron, fournit un jus sucré et aromatique. En exprimant l'écorce des fruits du *Citrus Lumia* on obtient une essence de couleur jaune. Soumise à la distillation, la majeure partie de cette essence passe entre 180 et 190°. Le produit distillé est limpide et incolore.

La portion bouillant à 180° possède une densité égale à 0,853 à la température de 18°; peu soluble dans l'alcool, elle se dissout avec beaucoup de facilité dans l'éther et dans le sulfure de carbone. Sa composition est représentée par la formule $C^{20}H^{16}$. Mélangée à l'alcool et à l'acide azotique, elle produit à la longue un hydrate cristallisé ; l'acide nitrique la change en matières résineuses; l'acide chlorhydrique fournit des combinaisons liquides et cristallisées ; le composé cristallisé, doué d'une odeur particulière et qui est fusible à une basse température, constitue un bichlorhydrate : $C^{20}H^{16},2HCl$.

Cette essence dévie à droite le plan de polarisation de la lumière; cette déviation, déterminée par M. Buignet, a été trouvée égale à + 34° pour la teinte de passage.

Sur le chlorure d'amyle trichloré, par M. A. BAUER (3).

Le chlore sec attaque avec énergie l'hydrure d'amyle ; la liqueur s'échauffe fortement et devient très-épaisse. Soumise à la distillation, cette liqueur commence à bouillir vers 180°. Le thermomètre monte très-vite à 230°, et se maintient longtemps entre 230 et 240°.

L'analyse de la partie passée entre 230 et 240° conduit à la formule du chlorure d'amyle trichloré,

$$C^5H^8Cl^4 = C^5H^8Cl^3\left\{\begin{matrix}\\ Cl\end{matrix}\right.$$

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 214. Août 1860.
(2) *Comptes rendus*, T. LI, p. 258. Août 1860.
(3) *Comptes rendus*, T. LI, p. 572. Octobre 1860.

Digitized by Google

Ce corps chloré constitue un liquide incolore insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus lourd que l'eau. Il bout vers 240°, en se décomposant partiellement. Soumis à l'action d'une solution alcoolique de potasse, il se convertit en un corps qu'on peut envisager comme l'amylène trichloré,

$$C^5H^8Cl^4 + KHO = C^5H^7Cl^3 + KCl + H^2O.$$

Les propriétés de ce corps sont analogues à celles du chlorure d'amyle trichloré; il bout vers 200°.

Faits pour servir à l'histoire du groupe cétylique, par M. TUTTSCHEFF (1).

L'auteur publie quelques résultats de ses recherches sur les composés de ce groupe encore peu connus sous le rapport de leurs propriétés et leurs métamorphoses chimiques. Il a étudié principalement l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool cétylique (éthal), puis l'action de quelques acides organiques, notamment celle de l'acide succinique sur ce corps.

I. L'action du perchlorure de phosphore sur l'éthal est très-énergique et donne lieu, comme on sait, à la formation de chlorure de cétyle et d'oxychlorure de phosphore, avec un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. D'après M. Tuttscheff, ces produits ne sont pas les seuls qui prennent naissance dans ces conditions; ils sont toujours accompagnés d'une certaine quantité de cétène, et il reste dans la cornue un résidu sirupeux d'acide phosphorique mélangé à une très-petite quantité d'un acide organique contenant du phosphore, probablement de l'acide cétylphosphorique.

Le chlorure de cétyle, dont on ne connaît guère que la composition, est, suivant l'auteur, un liquide parfaitement limpide, avec une teinte jaunâtre bien faible. Sa densité à 12° est de 0,8412. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais soluble dans l'éther, d'où l'on peut l'éliminer au moyen de l'alcool faible. Il distille au-dessus de 280° en se décomposant partiellement; il se dégage un peu d'acide chlorhydrique, et la liqueur brunit. Par une ébullition prolongée, on peut même lui enlever tout l'acide chlorhydrique et obtenir un liquide bouillant à 274°, qui n'est que du cétène. L'acide azotique n'exerce aucune action sur le chlorure de cétyle, mais l'acide sulfurique réagit peu à peu sur ce corps, surtout lorsqu'on chauffe : de l'acide chlorhy-

(1) *Journal de Chimie*, par MM. Socoloff et Engelhardt, t. III, p. 44 et 337.

Digitized by Google

drique se dégage et il se forme de l'acide cétylsulfurique. Le gaz ammoniac n'est nullement absorbé par le chlorure de cétyle.

II. *Action de l'acide succinique sur l'alcool cétylique.* En chauffant pendant 15 heures 1 équivalent de cet acide avec 2 équivalents d'éthal au bain d'air, on obtient une masse homogène qu'on purifie en la traitant par une dissolution de carbonate de soude et en la faisant cristalliser, à plusieurs reprises, d'un mélange chaud d'alcool et d'éther. On obtient ainsi des paillettes très-fines d'une substance entièrement blanche, qui fond a 58°, et qui n'est autre chose que du succinate de cétyle $C^{36}H^{70}O^4$ (1). Ce corps est peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, encore plus soluble dans l'éther seul. La potasse le décompose en acide succinique et en éthal. L'acide sulfurique le noircit.

Un essai semblable avec l'acide oxalique n'a encore fourni aucun résultat positif.

L'auteur a remarqué encore qu'une réaction s'accomplit entre le cétylate de sodium et le chloroforme; il en est de même pour le cétylate de sodium et le chlorure d'éthylène.

Sur l'alcool anisique et sur un nouvel acide homologue avec l'acide anisique, par **M. S. CANNIZZARO** (2).

En continuant ses recherches sur l'alcool anisique, l'auteur vient d'obtenir l'acide homologue immédiatement supérieur à l'acide anisique par la même succession de réactions qui fournissent, en partant d'un alcool monoatomique quelconque, l'acide correspondant à l'alcool homologue supérieur.

Alcool anisique.....	$\cancel{C}^8H^9\cancel{O},H\cancel{O}$	=	$\cancel{C}^8H^{10}\cancel{O}^2$
Ether anisochlorhydrique...	$\cancel{C}^8H^9\cancel{O},Cl$	=	$\cancel{C}^8H^9\cancel{O}Cl$
Ether anisocyanhydrique...	$\cancel{C}^8H^9\cancel{O},\cancel{C}Az$	=	$\cancel{C}^9H^9\cancel{O}Az$
Acide homoanisique.....	$\cancel{C}^8H^9\cancel{O},\cancel{C}\cancel{O}H\cancel{O}$	=	$\cancel{C}^9H^{10}\cancel{O}^3$

Dans cette série le résidu oxygéné $\cancel{C}^8H^9\cancel{O}$ joue le rôle de radical monoatomique comme dans la série des alcaloïdes décrite précédemment par l'auteur (page 265).

Ce radical se trouve à l'état d'hydrure dans le phénate d'éthyle (phénétol), homologue de l'anisol (phénate de méthyle).

Voici le procédé que l'auteur emploie pour obtenir le nouvel acide :

On chauffe à 100° une solution alcoolique d'éther anisochlorhydrique et de cyanure de potassium. On filtre et on chasse la majeure

(1) C = 12; O = 16; H = 1.

(2) *Comptes rendus*, T. LI, p. 606. Octobre 1860.

Digitized by Google

partie de l'alcool ; on ajoute de l'eau à la liqueur et on l'agite avec de l'éther qui dissout l'éther anisocyanhydrique. Cet éther est soumis à une ébullition prolongée au contact d'une dissolution concentrée de potasse, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque.

Si alors on sature l'alcali par un excès d'acide chlorhydrique, le nouvel acide se précipite à l'état huileux ; on le purifie par des traitements à l'éther qui le dissout et au carbonate de soude, d'où on le précipite par un acide ; finalement on le fait cristalliser dans l'eau.

L'acide homo-anisique cristallise en lames nacrées, fondant de 85 à 86°. Il distille sans se décomposer ; il est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau bouillante ; il se dissout peu dans l'eau froide.

Le sel de soude de cet acide est très-soluble dans l'eau. Le sel d'argent, très-peu soluble dans l'eau froide, se dissout un peu mieux dans l'eau bouillante. L'analyse élémentaire de ce sel est parfaitement d'accord avec la formule $\text{C}^9\text{H}^9\text{Ag}\text{O}^3$.

Sur l'alcool cuminique et sur trois alcaloïdes qui en dérivent,
par **M. A. ROSSI** (1).

Ces alcaloïdes ont pour formules :

Cuminamine primaire $\left.\begin{matrix}\text{C}^{10}\text{H}^{13}\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az} = \text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Az}.$

Cuminamine secondaire $\left.\begin{matrix}(\text{C}^{10}\text{H}^{13})^2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az} = \text{C}^{20}\text{H}^{27}\text{Az}.$

Cuminamine tertiaire $(\text{C}^{10}\text{H}^{13})^3\,\text{Az} = \text{C}^{30}\text{H}^{39}\text{Az}.$

Pour les préparer, on mêle l'éther cuminochlorhydrique avec une solution alcoolique concentrée d'ammoniaque, et on chauffe le mélange au bain-marie dans un tube fermé. La réaction commencée à froid se termine après quelques heures d'échauffement. Dans la liqueur refroidie, il se dépose du sel ammoniac et il se sépare quelques gouttes huileuses qui sont la portion de l'alcaloïde tertiaire qui ne peut pas rester dissoute dans l'alcool froid ; on filtre et on évapore ; on obtient un résidu cristallin qui est un mélange des chlorhydrates des alcaloïdes primaire et secondaire, souillé par une matière huileuse qui est l'autre portion de l'alcaloïde tertiaire restée dissoute dans l'alcool. On lave par l'éther le dépôt de sel ammoniac et le résidu cristallin ; on obtient ainsi une solution éthérée de l'alcaloïde tertiaire libre. On évapore l'éther ; alors l'alcaloïde tertiaire reste à l'état d'une matière huileuse qui cristallise par quelques secousses.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 570. Octobre 1860.

Digitized by Google

Pour séparer l'un de l'autre les chlorhydrates des deux autres alcaloïdes qui restent dans le résidu cristallin, on profite de la différence de leur solubilité dans l'eau, le sel de la cuminamine secondaire étant bien moins soluble dans l'eau froide que le sel de la cuminamine primaire.

La cuminamine primaire est un liquide huileux incolore; elle ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel; à la température ordinaire elle est volatile, car il se produit des vapeurs blanches quand on approche une baguette mouillée d'acide chlorhydrique du vase qui la contient; elle commence à bouillir vers 280° et se décompose en partie. Elle bleuit le tournesol. Peu soluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Elle absorbe l'acide carbonique en formant un composé solide. Le chlorhydrate cristallise en lames nacrées rhomboïdales. Le chloroplatinate est peu soluble dans l'eau froide, d'où il se dépose en petites lames jaunes. Il est isomère de la diéthylaniline de M. Hofmann.

La cuminamine secondaire est un liquide huileux, dense et incolore; elle commence à bouillir au-dessus de 300° en se décomposant; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le chlorhydrate, qui est très-peu soluble dans l'eau froide, cristallise en aiguilles. Le chloroplatinate, peu soluble dans l'eau froide, cristallise dans les solutions alcooliques sous forme de petites aiguilles roses.

La cuminamine tertiaire cristallise en lames blanches rhomboïdales; elle fond de 81 à 82°; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid. Elle ne réagit pas sur le tournesol; son chlorhydrate, qui cristallise en aiguilles groupées en forme de croix, est presque insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool.

Le chloroplatinate de cet alcaloïde cristallise difficilement : sa solution alcoolique le laisse par évaporation sous la forme d'une matière visqueuse qui se solidifie en séchant.

Bases diatomiques à phosphore et arsenic, par M. A. W. HOFMANN (1).

La digestion à 100° d'un mélange de bromure de triéthylphosphonium brométhylique et de triéthylarsine dans un tube scellé donne lieu à une réaction identique à celle qui a été obtenue avec ce bromure et les monamines ou les monophosphines.

(1) *Comples rendus*, T. LI, p. 313. Août 1860.

Digitized by Google

Au bout de 24 heures l'action est terminée, et la masse cristalline qui s'est formée n'est autre que le *dibromure d'éthylène-phospharsonium hexéthylique.*

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br + (C^2H^5)^3As = \left[(C^2H^4)''\begin{Bmatrix}(C^2H^5)^3P\\(C^2H^5)^3As\end{Bmatrix}\right]''Br^2 \text{ (1).}$$

Bromure de triéthylphosphonium brométhylique.

Traité à froid par l'oxyde d'argent, ce dibromure se transforme en dioxyde dont les propriétés physiques et chimiques ressemblent à celles des combinaisons des phosphammoniums et des diphosphoniums.

Les sels du phospharsonium sont la plupart cristallisables; le dichlorure forme des combinaisons bien cristallisées avec les chlorures d'étain, d'or et de platine. Ce dernier s'obtient à l'état d'un précipité jaune pâle en apparence amorphe, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. En se refroidissant, cette solution laisse déposer des cristaux magnifiques jaune orangé. Les combinaisons du phospharsonium et surtout le dioxyde sont moins stables que les termes correspondants des séries diphosphonique et phosphammonique. Soumise à l'ébullition, la base libre se scinde en triéthylarsine et en hydrate de triéthylphosphonium oxéthylique.

$$(C^2H^4)''(C^2H^5)^6PAs\begin{Bmatrix}\\H^2\end{Bmatrix}O^2 = (C^2H^5)^3As + \begin{Bmatrix}(C^2H^5O)(C^2H^5)^3P\\H\end{Bmatrix}O.$$

Sur les alcools polyéthyléniques, par **M. A. V. LOURENÇO** (2).

Lorsqu'on chauffe du glycol avec du bromure d'éthylène entre 110 et 120°, on obtient, outre l'alcool diéthylénique, de l'eau et du glycol brombydrique, quatre autres alcools polyéthyléniques.

La partie qui bout de 285 à 295° est de l'alcool triéthylénique obtenu par M. Wurtz par l'action de l'oxyde d'éthylène sur le glycol. Sa formule est $C^6H^{14}O^4 = \begin{Bmatrix}3(C^2H^4)\\H^2\end{Bmatrix}O^4$.

Le liquide bouillant à des températures plus élevées a été fractionné en maintenant la pression à $0^m,025$, et on a obtenu trois nouveaux produits.

Le premier, bouillant vers 230° sous cette pression, est l'alcool tétréthylénique préparé par M. Wurtz, en faisant agir l'acide acétique sur l'oxyde d'éthylène. Sa formule est $C^8H^{18}O^5 = \begin{Bmatrix}4(C^2H^4)\\H^2\end{Bmatrix}O^5$.

(1) H = 1 ; O = 16 ; C = 12.

(2) *Comptes rendus*, T. LI, p. 365. Septembre 1860.

Digitized by Google

Le second, bouillant vers 281° sous la même pression, est un liquide visqueux comme la glycérine, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui présente la composition de l'alcool pentéthylénique

$$\mathrm{C}^{10}\mathrm{H}^{22}\mathrm{O}^{6} = 5\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^{2}\mathrm{H})^{4})\\ \mathrm{H}^{2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^{6}.$$

Le troisième produit, bouillant vers 325°, est encore plus visqueux; c'est l'alcool hexéthylénique $\mathrm{C}^{12}\mathrm{H}^{26}\mathrm{O}^{7} = 6\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^{2}\mathrm{H}^{4})\\ \mathrm{H}^{2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^{7}$.

Si l'opération est conduite pendant un temps suffisamment long et en employant un excès de glycol, il se forme des combinaisons analogues de plus en plus condensées.

Si l'on élève la température du mélange de bromure d'éthylène et de glycol au-dessus de 130°, on obtient des résultats tout à fait différents; le liquide brunit et les alcools disparaissent en donnant naissance aux éthers bromhydriques des mêmes alcools.

Sur les acides de la résine de benjoin, par MM. H. KOLBE et E. LAUTEMANN (1).

Les auteurs ont trouvé, dans le cours de leurs recherches sur l'acide salicylique, que par l'élimination de 2 atomes d'oxygène ce corps se convertit en un acide qui possède les mêmes caractères extérieurs et la même composition que l'acide benzoïque, mais qui n'est pas identique avec cet acide (voir le mémoire suivant). Cette découverte les a engagés à étudier la question de savoir si l'acide benzoïque du benjoin est identique avec l'acide obtenu par le dédoublement de l'acide hippurique.

Ayant analysé différents échantillons de benjoin du commerce, ils ont rencontré de l'acide benzoïque dans les qualités inférieures de cette drogue. Mais un bel échantillon de benjoin amygdalin de Sumatra et un autre de Siam n'ont donné que peu ou point d'acide benzoïque, mais renferment un acide qui fond facilement sous l'eau en un liquide incolore, qui possède une forme cristalline complétement différente de celle de l'acide benzoïque, et qui fournit de l'essence d'amandes amères lorsqu'on le traite par des agents oxydants tels que le permanganate de potasse.

Les auteurs pensent que cet acide est identique avec l'acide toluylique récemment décrit par M. Strecker (2).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 113. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Juillet 1860.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 183.

Digitized by Google

Sur la constitution et la basicité de l'acide salicylique,
par **MM. H. KOLBE et E. LAUTEMANN** (1).

Depuis que M. Piria (2) a découvert ce fait que dans l'acide salicylique 2 atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par 2 atomes d'un métal, les chimistes considèrent généralement l'acide salicylique comme bibasique. Les auteurs ne partagent pas cette opinion; ils considèrent l'acide salicylique comme un acide monobasique possédant une constitution analogue à celle de l'acide lactique. Ils expriment la constitution de ces deux acides à l'aide des deux formules suivantes :

$$HO.C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\HO^2\end{matrix}\right\}[C^2O^2],O \qquad HO.C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\HO^2\end{matrix}\right\}[C^2O^2],O.$$

Acide oxéthylcarbonique (Acide lactique). — Acide oxyphénylcarbonique (salicylique).

Dans l'impossibilité où nous sommes de reproduire ici l'argumentation de ces chimistes, nous renvoyons le lecteur au mémoire original pour cette partie du travail, et nous nous bornons à présenter le résumé des faits nombreux et intéressants que les auteurs ont découverts dans le cours de leurs recherches..

Acide chlorosalylique. Pour préparer cet acide, on se procure d'abord son chlorure, découvert par M. Chiozza (3), et qui se forme lorsqu'on traite l'acide salicylique par le perchlorure de phosphore. Seulement, il est avantageux de remplacer l'acide salicylique lui-même par le salicylate de soude sec. On mêle ce sel avec du perchlorure de phosphore dans la proportion de 2 équivalents de celui-ci pour 1 équivalent de salicylate, et lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé on distille le mélange et on rectifie le produit distillé : ce qui passe au-dessus de 240° renferme, indépendamment du chlorure $C^{14}H^4O^2Cl^2$, une petite quantité de chlorure de salicyle $C^{14}H^5O^4Cl$, ainsi que le chlorure $C^{14}H^4Cl^4$ et un corps oléagineux insoluble dans l'eau et dans la potasse. Lorsqu'on fait bouillir ce produit avec de l'eau, celle-ci décompose le chlorure $C^{14}H^4O^2Cl^2$ et le chlorure de salicyle. Le premier donne l'acide chlorosalylique $C^{14}H^5ClO^4$ décrit par M. Chiozza sous le nom d'*acide chlorobenzoïque*, et le second donne de l'acide salicylique $C^{14}H^6O^6$. Comme ce dernier n'est contenu qu'en petite quantité dans le mélange et qu'il est d'ailleurs plus soluble dans l'eau que l'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXV, p. 157. [Nouv. sér., T. XXXIX.] Août 1860.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XLIV, p. 51. 1855.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XXXVI, p. 103.

Digitized by Google

chlorosalylique, il est facile de purifier celui-ci par une seule cristallisation dans l'eau.

MM. Limpricht et Uslar ont déjà démontré que l'acide chlorosalylique préparé par ce procédé n'est pas identique, mais isomérique avec l'acide chlorobenzoïque qu'ils ont préparé en traitant par l'eau le chlorure de benzoyle chloré ou chlorure de chlorobenzoyle (1).

L'acide chlorobenzoïque exige pour se dissoudre 2840 parties d'eau froide (2). Par le refroidissement de sa solution saturée à chaud, il se dépose sous la forme d'une masse jaunâtre indistinctement cristallisée; lorsque le refroidissement a été très-lent, il se présente sous forme de petites lamelles. Son point de fusion est situé à 152°.

L'acide chlorosalylique constitue une masse cristalline, légère, blanche et formée par de longues aiguilles fines et soyeuses. Il exige pour se dissoudre 881 parties d'eau à 0°. Il fond à 140°. Il n'est pas coloré par le perchlorure de fer comme l'acide salicylique, mais donne avec ce réactif un précipité jaune. L'acide chlorobenzoïque se comporte de même. Les deux acides ne sont pas modifiés par l'ébullition avec la potasse caustique, à laquelle ils ne cèdent pas de chlore. Fondus avec l'hydrate de potasse, ils se convertissent l'un et l'autre en acide salicylique.

Les deux acides chlorobenzoïque et chlorosalylique se comportent différemment avec l'amalgame de sodium. La solution aqueuse du premier est à peine altérée par cet amalgame, tandis que, dans les mêmes circonstances, le second perd son chlore et se transforme en acide salylique.

Acide salylique. Cet acide offre vis-à-vis de l'acide salicylique les mêmes rapports que l'acide propionique vis-à-vis de l'acide lactique. On ne réussit pas à l'obtenir en traitant l'acide salicylique par l'acide iodhydrique; mais il se forme par l'action d'un amalgame de sodium sur l'acide chlorosalylique. Une solution chaude et presque saturée de cet acide a été traitée par une quantité suffisante d'amalgame de sodium, et le tout a été maintenu pendant douze à vingt-quatre heures à une température voisine de l'ébullition. Au bout de ce temps la liqueur alcaline riche en chlorure de sodium a été séparée du mercure et traitée par l'acide chlorhydrique en léger excès. L'acide salylique pré-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LII, p. 505.

(2) Pour déterminer la solubilité de ces acides, les auteurs ont titré à l'aide d'une solution normale de soude caustique (renfermant dans 1,000 grammes d'eau 31 grammes d'oxyde de sodium) des solutions acides saturées à 0°, et qui avaient été exposées pendant dix-huit heures à la température de 0° dans des caisses remplies d'eau.

Digitized by Google

cipité occasionne d'abord dans la liqueur un trouble laiteux, mais se sépare ensuite sous forme d'une masse floconneuse cristalline. On l'obtient pur par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude.

Cet acide, qui se forme par la réduction de l'acide salicylique, dont il ne diffère que par 2 atomes d'oxygène, est isomérique avec l'acide benzoïque, et renferme $C^{14}H^6O^4 = HO.p(C^{12}H^5)[C^2O^2],O$, l'acide benzoïque étant $HO,b(C^{12}H^5)[C^2O^2],O$.

Ses propriétés le distinguent nettement de l'acide benzoïque. Même par un refroidissement très-lent de sa solution aqueuse, il ne se dépose qu'en très-petites aiguilles cristallines qui, examinées au microscope, ne présentent jamais la forme dentelée des cristaux d'acide benzoïque. Il est plus volatil que ce dernier acide et passe avec l'eau sans éprouver d'altération. A la température ordinaire il est complétement inodore. Sa solution bouillante exhale une odeur analogue à celle de l'acide benzoïque. L'acide sec peut être sublimé. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, la partie qui n'est pas encore dissoute fond en un liquide oléagineux qui se dissout ensuite très-rapidement. Son point de fusion est situé à 119°.

Tandis que 1 partie d'acide benzoïque exige pour se dissoudre 607 parties d'eau à 0°, 1 partie d'acide salylique n'exige que 237 parties d'eau à 0°.

Avec le perchlorure de fer l'acide salylique donne un précipité jaune analogue au benzoate de fer.

Le salylate de baryte forme de petits cristaux groupés en mamelons et renfermant 2 atomes d'eau de cristallisation. Il est plus soluble dans l'eau que le benzoate de baryte.

Le salylate de chaux cristallise en mamelons renfermant 3 atomes d'eau.

Le salylate de zinc obtenu par l'ébullition d'une solution d'acide salylique avec du carbonate de zinc récemment précipité se dissout facilement dans l'eau, et se dépose par l'évaporation en flocons offrant sous le microscope l'apparence des cristaux de glace.

Le salylate d'argent $AgO,C^{14}H^5O^3 + HO,C^{14}H^5O^3$ s'obtient comme le sel de zinc, et se sépare par l'évaporation de sa solution aqueuse dans le vide en paillettes blanches peu distinctes.

Trichlorure de chlorosalyle $C^{14}H^4Cl^4 = C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}\right\}[C^2Cl^2],Cl.$

Ce corps reste sous la forme d'un liquide oléagineux lorsqu'on a traité par l'eau le chlorure de chlorosalyle brut obtenu par l'action du

Digitized by Google

perchlorure de phosphore sur le salicylate de soude ou l'acide salicylique. On le purifie en le faisant bouillir à plusieurs reprises avec de la potasse caustique, lavant avec de l'eau, séchant sur du chlorure de calcium et distillant. Il passe un liquide incolore. Au bout de quelque temps, ce liquide se prend en une masse cristalline magnifique. Son point d'ébullition est situé à 260°. Solidifié, il fond à 30°. Sa densité à l'état liquide est de 1,51. Il possède une grande tendance à cristalliser. Chauffé à 150° avec de l'eau, il se convertit en acide chlorhydrique et en acide chlorosalylique qui, après le refroidissement, remplit la liqueur aqueuse sous forme de longues aiguilles.

Lorsqu'on traite dans une cornue du salicylate de soude avec un excès de chloroxyde de phosphore, il se manifeste bientôt une réaction très-violente, et il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. En chauffant, on peut chasser l'excès de chloroxyde, et si l'on porte ensuite le résidu à une très-haute température, il distille un liquide épais, sirupeux, qui, abandonné à l'air, laisse déposer des cristaux tabulaires exempts de chlore, insolubles dans l'eau, l'alcool et les alcalis, mais solubles dans l'éther. Par l'évaporation de la solution éthérée, la nouvelle substance reste sous forme d'une masse blanche laineuse qui renferme $C^{26}H^8O^4$. Les auteurs envisagent ce corps comme la combinaison phénylique d'un acide $C^{14}H^4O^4$, qu'ils nomment *lasylique*. La combinaison $C^{26}H^8O^4$ serait le lasylate d'oxyde de phényle : $C^{12}H^5O,C^{14}H^3O^3$.

Lorsqu'on ajoute de la teinture d'iode à la solution aqueuse froide du salicylate de baryte bibasique $C^{14}H^4Ba^2O^6$ (après les auteurs $BaO,C^{12}\left\{\begin{matrix}H^3\\HO^2\\Ba\end{matrix}\right\}[C^2O^2].O$), jusqu'à ce que la couleur jaune de l'iode ne disparaisse plus, on obtient un mélange d'acide salicylique avec différents acides iodosalicyliques combinés en grande partie à la baryte. Ceux-ci se précipitent lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur. Lorsqu'on épuise ce précipité par l'eau bouillante, les acides monoiodosalicylique et diiodosalicylique se redissolvent d'abord, et l'acide triiodosalicylique reste principalement dans le résidu. Mais on ne parvient pas à séparer ces acides complétement les uns des autres par voie de cristallisation.

En fondant dans une cornue un mélange intime de 1 équivalent d'acide salicylique sec et de 2 équivalents d'iode, on obtient une masse noire, qui cède à la potasse aqueuse un mélange de différents acides iodosalicyliques, en même temps qu'il reste un résidu rouge possédant

Digitized by Google

l'aspect du phosphore amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'ammoniaque, les alcalis, les acides. Ce corps offre la composition de l'acide salicylique anhydre diiodé $C^{14}H^3I^2O^5 = C^{12}\left\{\begin{matrix} H^2 \\ HO^2 \\ I^2 \end{matrix}\right\}[C^2O^2],O$.

Formation de l'acide salicylique par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate de phényle. — L'acide salicylique prend naissance, non-seulement lorsqu'on introduit des morceaux de sodium dans de l'hydrate de phényle chauffé, à travers lequel on fait passer continuellement un courant d'acide carbonique (1), mais encore lorsqu'on dirige un courant d'acide carbonique dans du phénylate de soude $NaO,C^{12}H^5O$ (obtenu en dissolvant du sodium dans de l'hydrate de phényle) dissous dans de l'hydrate de phényle et chauffé. Mais ce dernier mode d'opération est moins avantageux que le premier.

Acide crésotique. — Lorqu'on fait passer à travers l'hydrate de crésyle (2) (bouillant à 253°) doucement chauffé un courant de gaz carbonique et qu'on y jette des morceaux de sodium, ce métal se dissout et l'on obtient un produit solide, mélange de crésylcarbonate, de crésotate de soude et d'alcool crésylique en excès. En ajoutant à la liqueur de l'eau et puis de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il se manifeste une réaction acide, le crésylcarbonate se décompose avec dégagement d'acide carbonique et formation d'alcool crésylique, et l'acide crésotique lui-même est mis en liberté et se dissout en grande partie dans l'hydrate de crésyle qui se sépare. Pour en extraire l'acide crésotique, on agite le tout avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque. On concentre ensuite la solution ammoniacale par l'ébullition, on la filtre et on la décompose par l'acide chlorhydrique. L'acide crésotique se sépare.

Par le refroidissement lent de sa solution aqueuse, cet acide cristallise en beaux prismes généralement plus réguliers que ceux de l'acide salicylique. Il se dissout plus difficilement dans l'eau que ce dernier acide; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il donne avec le perchlorure de fer la même coloration violette que l'acide salicylique. Chauffé avec la baryte caustique, il se dédouble en acide carbonique et en hydrate d'oxyde de crésyle. Sa composition répond à la formule

$$C^{16}H^8O^6.$$

Il fond à 153° et se solidifie de nouveau à 144°. L'acide salicylique fond à 159°. Un mélange de 1 partie d'acide crésotique et de 4 parties d'a-

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 224.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 338.

Digitized by Google

cide salicylique fond à 145°. On remarque donc ici, comme dans le cas des acides gras, que le mélange possède un point de fusion plus bas que chacun des deux corps qui le composent.

Mais les acides dont il s'agit diffèrent des acides gras par cette circonstance que leur point de fusion s'abaisse au lieu de s'élever avec la proportion de charbon.

Acide thymotique. — De l'hydrate d'oxyde de thymyle (partie oxygénée de l'essence de thym) pur et bouillant à 230° a été traité par le sodium dans un courant de gaz carbonique, comme on l'a indiqué précédemment pour l'hydrate d'oxyde de crésyle. Il se forme une masse jaunâtre visqueuse, mélange de thymylcarbonate et de thymotate de soude. Ce mélange a été décomposé par l'acide chlorhydrique étendu, et la liqueur a été traitée par le carbonate d'ammoniaque. La solution ammoniacale concentrée par l'ébullition, filtrée et traitée par l'acide chlorhydrique, devient d'abord laiteuse, et laisse déposer ensuite des flocons blancs d'acide thymotique. On purifie cet acide en le distillant avec de l'eau; il passe avec les vapeurs aqueuses et se dépose soit dans le tube réfrigérant sous forme cristalline, soit en flocons blancs dans le récipient. On l'exprime entre des feuilles de papier.

L'acide thymotique constitue une masse blanche, légère, soyeuse. Il renferme $C^{22}H^{14}O^{6}$. Presque insoluble dans l'eau froide, il ne se dissout que fort peu dans l'eau bouillante dont il se dépose, par un refroidissement lent, en aiguilles longues et soyeuses. Il fond à 120° et se dilate en se solidifiant. Il se sublime sans altération. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il répand des vapeurs piquantes. Lorsqu'on le traite par une solution étendue de perchlorure de fer et qu'on abandonne le mélange dans un endroit chaud, la liqueur se colore en beau bleu. La solution aqueuse du thymotate d'ammoniaque se colore immédiatement en bleu foncé au contact du perchlorure de fer.

Chauffé avec de l'hydrate de baryte, l'acide thymotique se dédouble en acide carbonique et en hydrate d'oxyde de thymyle. Les thymotates de plomb, de cuivre et d'argent sont insolubles. Celui de baryte cristallise en grandes et belles tables.

Les acides crésotique et thymotique appartiennent à la série de l'acide salicylique, qui se compose actuellement de quatre termes, savoir :

Acide salicylique..... $C^{14}H^{6}O^{6} = HO.C^{12}\left\{\begin{matrix}H^{4}\\HO^{2}\end{matrix}\right\}[C^{2}O^{2}],O,$

Acide crésotique..... $C^{16}H^{8}O^{6} = HO.C^{14}\left\{\begin{matrix}H^{6}\\HO^{2}\end{matrix}\right\}[C^{2}O^{2}],O,$

Digitized by Google

Acide phlorétique (1).... $C^{18}H^{10}O^6 = HO.C^{16}\left\{\begin{matrix}H^8\\HO^2\end{matrix}\right\}[C^2O^2],O,$

Acide thymotique..... $C^{22}H^{14}O^6 = HO.C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{12}\\HO^2\end{matrix}\right\}[C^2O^2],O.$

Ces quatre acides homologues possèdent la propriété remarquable de se dédoubler, lorsqu'on les chauffe avec la baryte, en acide carbonique et en combinaisons appartenant à une série homologue dont l'hydrate de phényle est le premier terme.

$$\underset{\text{Acide salicylique.}}{C^{14}H^6O^6} + 2BaO = 2BaO,C^2O^4 + \underset{\text{Hydrate de phényle.}}{C^{12}H^6O^2},$$

$$\underset{\text{Acide crésotique.}}{C^{16}H^8O^6} + 2BaO = 2BaO,C^2O^4 + \underset{\text{Hydrate de crésyle.}}{C^{14}H^8O^2},$$

$$\underset{\text{Acide phlorétique.}}{C^{18}H^{10}O^6} + 2BaO = 2BaO,C^2O^4 + \underset{\text{Hydrate de phloryle.}}{C^{16}H^{10}O^2},$$

$$\underset{\text{Acide thymotique.}}{C^{22}H^{14}O^6} + 2BaO = 2BaO,C^2O^4 + \underset{\text{Hydrate de thymyle.}}{C^{20}H^{14}O^2}.$$

Acide malique obtenu par la désoxydation de l'acide tartrique,
par **M. V. DESSAIGNES** (2).

L'acide tartrique se convertit en acide malique par désoxydation. En effet ce dernier acide existe dans les eaux mères provenant de la préparation de l'acide succinique par l'action de l'iode et du phosphore sur l'acide tartrique (3). On l'a isolé de la manière suivante : L'eau mère colorée par l'iode a été saturée à froid par un lait de chaux et filtrée pour éliminer l'acide phosphorique. La liqueur filtrée a été précipitée par l'acétate de plomb, et le précipité décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le nouveau liquide, évaporé pour chasser une partie de l'acide iodhydrique, a été de nouveau traité par l'acétate de plomb en fractionnant la précipitation.

Le premier précipité jaune était de l'iodure de plomb ; le deuxième, entièrement blanc, a été décomposé par l'hydrogène sulfuré. La dissolution acide ainsi obtenue, évaporée au bain d'eau, a laissé une masse confusément cristallisée qui, à l'air, se liquéfiait partiellement. Les cristaux non déliquescents consistaient en acide succinique. La par-

(1) Hlasiwetz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LII, p. 335.
(2) *Comptes rendus*, T. LI, p. 372. Septembre 1860.
(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. II.

Digitized by Google

tie déliquescente a été saturée à demi par l'ammoniaque. On a obtenu par évaporation des prismes solubles souillés de bitartrate d'ammoniaque. La solution de ces prismes a été encore précipitée par l'acétate de plomb ; le sel de plomb a été décomposé par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur a enfin donné de l'acide malique à peu près pur.

Sur l'acide chélidoninique, nouvel acide extrait de la grande chélidoine, par **M. C. ZWENGER** (1).

Dans la préparation de l'acide chélidonique, lorsqu'on traite par l'acétate neutre de plomb la décoction de chélidoine rendue acide par l'acide acétique, l'acide chélidonique et d'autres acides se précipitent, et il reste dans la liqueur un acide nouveau (acide chéliéouique que l'on peut séparer de la manière suivante :

On ajoute de l'acétate basique de plomb aussi longtemps qu'il se produit un précipité, et on décompose, par l'hydrogène sulfuré à chaud, le précipité préalablement lavé à l'eau. Il faut éviter d'ajouter un excès de sous-acétate de plomb, qui favoriserait la dissolution du chélidoninate de plomb. La liqueur, séparée par filtration du sulfure de plomb, évaporée au bain-marie, forme un sirop fortement acide, que l'on épuise par l'éther bouillant. L'éther ayant été distillé, la solution restante laisse déposer des cristaux d'acide chélidoninique durs, mamelonnés et colorés en jaune. On les purifie par sublimation entre deux verres de montre.

L'*acide chélidoninique* est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il cristallise de sa solution aqueuse en prismes rhomboïdaux obliques, blancs, durs et anhydres. Sa saveur est fortement acide ; il décompose l'acide carbonique et dissout même le fer métallique avec un dégagement rapide d'hydrogène. Il fond à 195° en un liquide huileux, qui se prend en masse cristalline rayonnée par le refroidissement. Sa vapeur irrite fortement les organes respiratoires. Comme on le voit d'après sa préparation, l'acétate neutre de plomb ne le précipite pas; l'acétate basique, au contraire, le précipite, mais ajouté en excès il redissout le chélidoninate de plomb. Les acides dissolvent aussi ce sel. Avec l'azotate d'argent, l'acide chélidoninique donne un précipité blanc, cristallin, difficilement soluble.

L'acide azotique concentré transforme le nouvel acide en acide oxalique.

Les analyses conduisent l'auteur à admettre la formule $C^{14}H^{11}O^{13}$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIV, p. 350. [Nouv sér., T. XXXVIII.] Juin 1860.

Digitized by Google

pour l'acide chélidonique; l'acide chélidonimique $C^{14}H^{5}O^{13}$ ne renfermerait que 6 atomes d'hydrogène de moins.

L'auteur n'a eu à sa disposition qu'une très-petite quantité du nouvel acide. Ayant répété la préparation plusieurs années de suite, il n'en a plus obtenu que des traces, quoiqu'il eût opéré sur des quantités considérables d'herbe de chélidoine.

Saponification des corps gras par les carbonates anhydres, par M. SCHEURER-KESTNER (1).

Les carbonates anhydres de plomb, de magnésie et des métaux alcalins soumis à l'action de la chaleur (260° C.), en présence des corps gras, perdent leur acide carbonique, qui se dégage à l'état de liberté, tandis que les acides gras et l'oxyde se combinent pour former de véritables savons. L'oxyde de glycéryle est détruit dans ces réactions : il se dégage une petite quantité d'acroléine, en même temps que des gaz inflammables, formés d'acide carbonique, de gaz des marais et d'hydrogène libre.

Recherches sur la constitution chimique de la phillyrine, par MM. BERTAGNINI et DE LUCA (2).

La phillyrine, principe cristallisable découvert dans l'écorce du *Phillyrea latifolia* par M. Carboncelli, a été assimilée par M. Bertagnini aux glucosides, parce qu'elle se dédouble en glucose et en une autre substance qu'il a nommée la phillygénine.

La phillyrine contient de l'eau qu'elle perd à 100°, ou même à la température ordinaire dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique concentré; ainsi deshydratée, elle offre une composition qu'on peut représenter par la formule

$$C^{54}H^{34}O^{22}.$$

Vers 160°, elle fond et produit un liquide mobile transparent et incolore; elle se décompose à 250°.

L'acide nitrique attaque la phillyrine; cette réaction donne naissance, suivant la concentration de l'acide, à divers produits cristallisables et à de l'acide oxalique.

La phillyrine ne fermente pas. Elle se dédouble en glucose et en phillygénine, non-seulement par l'action des acides, mais encore lorsqu'on la met dans les conditions de la fermentation lactique. Ce dédouble-

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 668. Octobre 1860.

(2) *Comptes rendus*, T. LI, p. 368. Septembre 1860.

Digitized by Google

ment n'est pas opéré par la synaptase. Il est représenté par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Phillyrine.}}{C^{54}H^{34}O^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Phillygénine.}}{C^{42}H^{24}O^{12}} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Il est analogue à celui qu'éprouve la salicine, et lorsqu'on compare la formule de la phillygénine à celle de la saligénine, on trouve que la première est polymère de l'autre :

$$\underset{\text{Phillygénine.}}{C^{42}H^{24}O^{12}} = 3(\underset{\text{Saligénine.}}{C^{14}H^8O^4}).$$

La phillygénine est d'un blanc nacré et cristallise facilement ; elle est presque insoluble dans l'eau. Elle se dissout à froid dans l'alcool; l'éther la dissout très-bien.

Par l'action du chlore, du brome et de l'acide azotique, la phillyrine et la phillygénine ont fourni les dérivés suivants :

Phillyrine	$C^{54}H^{34}O^{22}$	Phillygénine	$C^{42}H^{24}O^{12}$
Dichlorophillyrine	$C^{54}H^{32}Cl^2O^{22}$	Dichlorophillygénine	$C^{42}H^{22}Cl^2O^{12}$
Dibromophillyrine	$C^{54}H^{32}Br^2O^{22}$	Dibromophillygénine	$C^{42}H^{22}Br^2O^{12}$
Nitrophillyrine	$C^{54}H^{33}(AzO^4)O^{22}$	Nitrophillygénine	$C^{42}H^{23}(AzO^4)O^{12}$
Dinitrophillyrine	$C^{54}H^{32}(AzO^4)^2O^{22}$	Dinitrophillygénine	$C^{42}H^{22}(AzO^4)^2O^{12}$
Chloronitrophillyrine	$C^{54}H^{32}(AzO^4)ClO^{22}$	Chloronitrophillygénine	$C^{42}H^{22}(AzO^4)ClO^{12}$
Bromonitrophillyrine	$C^{54}H^{32}(AzO^4)BrO^{22}$	Bromonitrophillygénine	$C^{42}H^{22}(AzO^4)BrO^{12}$

Faits pour servir à l'histoire de la fécule, du ligneux, de la gomme et de la dulcine, par **M. A. BÉCHAMP** (1).

L'auteur commence par rappeler qu'à l'occasion de ses recherches sur le *ligneux soluble* optiquement inactif et pouvant se transformer en dextrine et en sucre actif, il avait annoncé, dès 1856, la possibilité de former des substances actives avec des substances inactives. Il décrit ensuite divers dérivés nitriques de la dextrine et de la gomme, savoir :

La dextrine dinitrique de fécule $C^{12}H^8O^8,2AzO^5$,

La dextrine nitrique de ligneux,

La gomme dinitrique $C^{12}H^9O^9,2AzO^5$.

Les dérivés nitriques de la dulcine cristallisent. Ils se forment dans les conditions suivantes :

1° *Dulcine trinitrique* $C^6H^4O^3,3AzO^5$. — On l'obtient en faisant dissoudre 1 partie de dulcine dans 5 parties d'acide nitrique auxquelles on ajoute 10 parties d'acide sulfurique concentré ; lorsqu'on verse sur ce mélange 10 à 15 volumes d'eau, il se précipite une masse butyreuse qui, redissoute dans l'alcool, cristallise en belles aiguilles incolores et flexibles.

La dulcine trinitrique fond à 85°,5. Elle dégage sans cesse des va-

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 255. Août 1860.

Digitized by Google

peurs nitriques et finit par se transformer en dulcine dinitrique qui présente plus de stabilité.

2° *Dulcine dinitrique* $C^6H^5O^4,2AzO^5$. — Ce corps prend naissance lorsqu'on abandonne pendant un mois de la dulcine trinitrique dans un milieu dont la température est comprise entre 30 et 45° ; les cristaux ne se déforment point, ils deviennent seulement plus durs et moins flexibles ; ils sont moins solubles dans l'alcool. — Ils fondent de 120 à 130°.

Par l'action des sels ferreux, on réduit les dulcines nitriques à l'état d'un sirop incristallisable qui constitue peut-être la *dulcinane* isomère de la mannitane de M. Berthelot.

En terminant, nous ferons remarquer que l'auteur admet dans tous ces dérivés nitriques la présence de l'acide nitrique AzO^5, ce qui nous semble en opposition avec la manière dont on considère généralement ces composés. Il donnera sans doute ses raisons plus tard.

Recherches sur les sucres, par M. A. GÉLIS (1).

Lorsqu'on porte avec lenteur la température du glucose ordinaire jusqu'à 170°, on lui enlève 4 équivalents d'eau et on obtient une masse plus ou moins colorée, suivant que la chaleur a été appliquée avec plus ou moins de précaution.

Cette masse est constituée en grande partie par une substance incolore, à peine sucrée, et qui se distingue des sucres en ce que, ne fermentant pas directement, elle peut redevenir fermentescible en se transformant en glucose par l'action des acides étendus.

Il n'est pas aisé d'obtenir cette matière à l'état isolé, car on ne sépare qu'imparfaitement le caramel qui se produit en même temps.

Toutefois les conditions dans lesquelles on produit cette substance et les données analytiques prouvent que sa composition est celle de la dextrine $C^{12}H^{10}O^{10}$. Elle est dextrogyre, et l'auteur a pu constater (malgré la coloration de la liqueur) que le nombre qui représente son pouvoir rotatoire est un peu inférieur à celui du glucose, et par conséquent bien éloigné du chiffre élevé qui caractérise la dextrine.

Le glucose d'inuline donne dans les mêmes conditions des résultats analogues ; mais la facile décomposition des produits rend leur examen encore plus difficile.

L'auteur propose pour ces corps les noms de *glucosane* et de *lévulosane*.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 331. Août 1860.

Digitized by Google

Recherches chimiques sur le latex et le cambium, par M. E. FREMY (1).

Le but principal de cette première communication est de prouver que la séve élaborée et descendante est probablement un mélange de plusieurs liquides différents ; les uns entraînent des excrétions végétales, les autres servent à l'organisation ; c'est ainsi qu'on peut surtout expliquer les différences que l'on constate dans la composition des sucs propres.

Il existe dans les parties actives de l'organisation végétale un liquide organisateur se rapprochant, par sa composition, des organes qui sont en voie de formation et présentant jusqu'à un certain point cette constance de composition qu'on trouve dans l'albumine de l'œuf ou dans le sérum du sang.

L'auteur le désigne sous le nom de *latex albumineux*. On l'obtient en pratiquant une légère incision dans le tissu qui est placé près de l'épiderme et qui est en voie de formation ; il est presque pur lorsqu'on a été assez heureux pour entamer des vaisseaux laticifères gorgés de sucs et que les autres tissus blessés par la même incision sont formés par des cellules étroites retenant leur liquide. Des expériences pratiquées sur des plantes diverses et sur différentes parties des végétaux ont donné des liquides qui possédaient les mêmes caractères chimiques.

Les essais ont porté sur les pétioles du *Colocasia odora* et du bananier, sur les tiges du *Stephanotis* et du *Tanghinia*, sur les racines de l'*Arum* et sur le parenchyme du potiron.

Le suc ainsi obtenu se solidifie complétement par l'ébullition ou par l'addition d'une trace d'acide azotique ou de tannin ; il présente ordinairement l'alcalinité du sérum ou celle de l'albumine : il laisse, par l'évaporation, un résidu de 13 % constitué presque entièrement par de l'albumine. Le sérum du sang et le lait ne sont pas plus albumineux. Les cendres qu'il donne sont formées en grande partie de chlorure et de carbonate alcalins.

(1) *Comptes rendus*, T. LI, p. 647. Octobre 1860.

FIN DU TOME DEUXIÈME.

Digitized by Google

TABLE ALPHABETIQUE DES AUTEURS

A

AELSMANN (H.) et KRAUT. Action de l'iode sur l'essence d'anis, 64.
ALMEIDA (J. Ch. D') et DEHÉRAIN. Électrolyse d'un mélange d'acide azotique, 462.
ANTHON (F.). Solubilité du glucose dans l'alcool, 373.
ATTFIELD. Solubilité des précipités mercuriels dans les sels des bases alcalines, 218. — Oxydation spontanée des huiles, 433.

B

BAEYER (Ad.). Nature de l'acide allophanique, 369.
BARRATT (J.). Carbonates d'alumine de chrome et de fer, 162.
BATKA (J. B.). Nouveau réactif de la cellulose, 143.
BAUER (A.). Oxyde d'amylène, 126. — Sur un isomère de l'aldéhyde, 294.
BAUMHAUER (E. H. DE). Analyse élémentaire de la gutta-percha, 192.
BÉCHAMP (A.). Oxychlorures nouveaux et phénomènes de statique chimique relatifs aux combinaisons basiques des principaux sesquioxydes, 8. — Préparation du permanganate de potasse, 11. — Action du permanganate de potasse sur les matières albuminoïdes, 42. — Génération de la fuchsine, 237. — Présence du cuivre dans l'eau de Balaruc, 453. — Faits pour servir à l'histoire de la fécule, du ligneux, de la gomme et de la dulcine, 478.
BEILSTEIN (F.). Isomérie des combinaisons organiques, 408.
BERGEMANN (C.). Analyse de quelques minéraux, 325.
BERTAGNINI et DE LUCA. Constitution chimique de la phillyrine, 477.
BERTHELOT (M.). Synthèse de l'éther iodhydrique au moyen du gaz oléfiant, 174. — Quadricarbure d'hydrogène et dérivés, 222. — Propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine, 267. — Fermentation glucosique du sucre de canne, 272. — Combinaisons des acides avec les sucres, 427.
BERTHELOT (M.) et BUIGNET. Camphre du succin, 189.
BIZIO (J.). Présence de l'indigo dans une sueur, 274. — Eau minérale de Saint-Gottardo, 390.
BLONDLOT. Influence des corps gras sur la solubilité de l'acide arsénieux, 87.
BODENSTAB (L.). Sulfosel molybdique, 54.
BOETTGER (R.). Emploi du coton-poudre pour la filtration des acides énergiques, 236.
BOHN. Propriétés optiques de l'acide tartrique artificiel, 131.
BOUIS (J.). Observations sur les dosages d'azote par la chaux sodée, 253.
BOUSSINGAULT. Présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse, 205.
BOUTLEROW (A.). Dérivé méthylénique nouveau, 425.
BRODIE (B. C.). Combinaison de l'oxyde de potassium avec l'oxyde de carbone, 253.
BRUECKE (E.). Dosage du sucre dans l'urine, 219.
BRUSH (G. J.). Boltonite, 228.
BUCKTON. Stibéthyles et stibméthyles, 405.
BUFF (H.) et HOFMANN (A. W.). Décomposition des combinaisons gazeuses par les hautes températures produites au moyen de l'électricité, 241.
BUIGNET et BERTHELOT. *Voy.* BERTHELOT.
BUNSEN (R.) et KIRCHHOFF. *Voy.* KIRCHHOFF.
BUSSENIUS et EISENSTUCK. Dérivés du pétrole, 176.

C

CAHOURS (A.). Radicaux organo-métalliques, 167. — Combinaisons de l'arsenic avec le méthyle et l'éthyle, 255.
CALVERT (C.). — Nouveaux alcaloïdes dégagés pendant la fermentation, 429.
CANNIZZARO (S.). Alcool anisique et nouvel acide homologue avec l'acide anisique, 464. — Alcool anisique et bases oxygénées qui en dérivent, 265.
CAREY LEA. Relations numériques entre les équivalents des corps simples, 194.
CARIUS (L.). Substitution du soufre à l'oxygène, 50. — Nouvel éther sulfu-

Digitized by Google

reux, 122. — Ethers de l'acide sulfureux, 256.
CARIUS (L.) et REIMANN. *Voy.* REIMANN.
CARLET (H.). Produits d'oxydation de la dulcine par l'acide azotique, 345.
CARON (R.). Préparation du calcium, 111.
CARTER (A.). Présence dans le sang et dans l'urine de l'indican, 239.
CARTMELL (R.) et GEUTHER. *V.* GEUTHER.
CHANCEL (G.). Séparation et dosage de l'acide phosphorique, 87, 115. — Séparation de la magnésie d'avec les alcalis, 117.
CHATIN. Iode atmosphérique, 110.
CHURCH. Parabenzol et isomères de l'essence de térébenthine, 63. — Recherches sur les points d'ébullition, 193.
CLAUS (C.). Faits pour servir à l'histoire des métaux qui accompagnent le platine, 211.
CLOEZ (S.). Nouveaux composés benzoïques, 186.
COHN (F.). Cristaux de protéine dans la pomme de terre, 433.
CZUDNOWITZ (C.). Sels de protoxyde de cérium, 316. — Sels de lanthane, 321.

D

DAMOUR. — Cronstedtite, 252.
DAUBRAWA. Essais de lait, 347.
DAVY (E. W.). Dosage de l'acide phosphorique, 164.
DEBRAY et DEVILLE. *Voyez* DEVILLE.
DEHÉRAIN (P. P.). Les combinaisons de deux chlorures sont-elles des sels? 153.
DEHÉRAIN (P. P.) et D'ALMEIDA. *Voyez* D'ALMEIDA.
DELESSE. — Recherche de l'azote et des matières organiques dans les substances minérales, 460.
DELFFS (W.). Formule de la solanine, 102. — Action de l'eau sur l'amidon broyé, 304.
DELLA SUDDA (G.). Préparation du nitrate d'argent, 55.
DESSAIGNES (V.). Réduction de l'acide tartrique, 264. — Acide malique obtenu par désoxydation de l'acide tartrique, 475.
DEVILLE (H. SAINTE-CLAIRE) et DEBRAY. Présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse, 203.
DIEHL (C.). Action de l'hyposulfite de soude sur le sulfate de chaux et sur les ferrocyanures et ferricyanures, 312.
M'DONNELL. Action de l'air sur les arsénites alcalins, 54.
DU BOIS-REYMOND. Prétendue réaction acide des muscles, 43. — Réaction des organes électriques et des muscles, 380.
DULLO (H.). Solubilité du platine dans l'eau régale, 114.
DUPPA (B. F.) et PERKIN. *V.* PERKIN.

E

EIGHLER (W.). Mélampyrite, 103.
EISENSTUCK. Hydrocarbures du naphte, 176.
EGGERTZ (V.). Dosage du phosphore dans les minerais de fer à l'aide du molybdate d'ammoniaque, 328.
EISENSTUCK et BUSSENIUS. *Voyez* BUSSENIUS.
EKMAN. Action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrobenzamide, 69.
ESPENSCHIED (R.). Titrage des solutions de fer, 252.

F

FIELD (F.). Dosage de l'argent, 396. — Sulfures doubles de fer et de cuivre, 162. — Combinaison naturelle d'oxyde de mercure et d'oxyde d'antimoine, 215. — Analyse de minéraux du Chili, 216. — Alisonite, 289.
FILHOL (E.). Recherche de l'arsenic, 17. — Matières colorantes végétales, 145, 305. — Composition chimique de l'*Arbutus unedo*, 306.
FISCHER (A.). Ether œnanthique, 302.
FITTIG (R.). Acétone et dérivés, 124.
FLECK (H.). Dosage du cuivre par la méthode volumétrique, 218.
FINKENER (F.). Fluorure mercureux, 387.
FOSTER. Acide acétoxybenzamique, 422. — Loi du volume des combinaisons liquides, 277.
FOURNET (J.). Oxyde de chrome de Faymont, 15. — Caméléon organico-minéral, 327.
FRANKLAND. Corps organo-métalliques, 398.
FREMY (E.). Composition et mode de formation des gommes, 104. — Matière colorante verte des feuilles, 143. — Constitution chimique des fontes et des aciers, 453. — Recherches chimiques sur le latex et le cambium, 480.
FRIEDEL (C.). Dérivés de l'acétone, 124. — Electrolyse d'un mélange d'acétone et d'eau, 125.
FRIEHDE (A.). Recherches sur les substances albuminoïdes, 43. — Mode de décomposition remarquable de la tyrosine, 376. — Nouvel acide aromatique et son aldéhyde contenus

Digitized by Google

dans les produits d'oxydation des matières animales, 378.
Funke (O.). Réaction de la moelle épinière et des nerfs, 379.

G

Gelis (A.). Recherches sur les sucres, 479.
Gentele (J. B.). Combinaisons azotées, 271.
Genth (F. A.). Whitneyite, 287.
Geuther (A.) et Cartmell (R.). Action des acides sur les aldéhydes, 18.
Geuther (A.). Transformation du sesquichlorure et du protochlorure de carbone en acide oxalique, 28.
Geuther (A.) et Hurtzig. V. Hurtzig.
Geuther (A.) et Huebner. V. Huebner.
Gilm (H. de). Dérivés acétyliques des acides phlorétique et salicylique, 64.
Girardin (J.) et Marchand (E.). Analyse de la saumure de hareng, 119.
Gladstone. Double décomposition des sels en solution démontrée par la diffusion, 382. — Composé de molybdène, de chlore et de fluor, 386. — Créosote, 409.
Gorgeu (A.). Combinaison de permanganate et de manganate de potasse, 161.
Griess (P.) et Leibius (A.). Combinaison du cyanogène avec les acides amidés, 182.
Griess (P.). Nouveau mode de substitution et acides iodobenzoïque, iodotoluique et iodanisique, 91.
Guthrie (F.). Dérivés des carbures d'hygène C^nH^n, 335, 339.

H

Hadow (E. A.). Platino-cyanures, 220. Séparation quantitative du cobalt et du nickel, 394.
Hallwachs (W.). Essence de rue, 125.
Harley (G.). Fonction saccharine du foie, 435.
Hauer (Ch. de). Préparation et cristallisation de quelques sels, 195. — Séléniates et préparation de l'acide sélénieux, 202. — Combinaisons d'acide vanadique, 208. — Observations cristallogéniques, 281. — Hoernesite, 286. — Observations cristallogéniques, 383. — Séléniates, 385.
Haugton (S.). Hislopite et hunterite, 56.
Heintz (W.) et Wislicenus (J.). Acide aldéhydique, 28. — Bile d'oie, 106.
Heintz (W.). Acide éthylsuccinique, 29. — Deux nouvelles séries d'acides organiques, 95, 297.
Hermann (M.) et Lœwig. Voyez Lœwig.
Hermann (R.). Composition des épidotes et des idocrases, 114.
Hesse (O.). Groupe quinonique, 32. — Combinaison du cyanure de mercure avec l'acétonitrile, 62.
Hill Hassal (A.). Présence du phosphate de chaux cristallin dans l'urine humaine, 435.
Hlasiwetz. Action de l'iodoforme sur le sulfocyanure de potassium, 68. — Quinovine, 73. — Résine de gaïac, 74. — Quercitrin, 139.
Hofmann (A. W.). Ammoniaques diatomiques, 37. — Bases diatomiques à azote et phosphore, 97. — Bases phosphorées, 100. — Remarques au sujet d'une réclamation de M. Natanson, 102. — Bases diatomiques à phosphore et arsenic, 466.
Hofmann (A. W.) et Buff. Voy. Buff.
Hoffmann (R.). Fabrication du prussiate jaune, 406.
Hoppe (F.). Principes constituants du lait, 346.
Houzeau (A.). Absence de l'ozone dans l'essence de térébenthine oxydée, 201.
Huebner (A.). et Geuther (A.). Acroléine, 226.
Hultmark (C. W.). Chrysotile et serpentine de Salà, 327.
Hunt (Sterry). Relation entre les matières amyloïdes et albuminoïdes, 308. — Minerais de fer titané du Canada, 389.
Hurtzig (L.). et Geuther (A.). Faits pour servir à l'histoire des acides du phosphore et de l'arsenic, 3.

J

Jackson (C. T.). Bornite de Dahlonéga, 288.
Jaillard (P.). Combinaison de bichlorure de soufre et de perchlorure d'iode, 78.
Jenzsch. Forme cristalline de l'oxyde de cuivre, 12.
Josephy (J.). Produits de la décomposition de l'azotate d'oxyde de tétréthylammonium, 175.

K

Kammerer. Préparation de l'acide iodique, 203.
Karsten (H.). Putréfaction, 237.
Kekulé (A.). Action du brome sur l'acide succinique et transformation des acides succiniques bromés en acides tartrique et malique, 420.
Kimberly. Acide naphtylsulfureux, 258.

Digitized by Google

KIRCHHOFF (G.). et BUNSEN (R.). Application à l'analyse chimique de l'observation des raies du spectre, 437.
KLETZINSKY (W.). Rodizite ou borate de chaux, 86.
KNOP (W.). Appareil pour le dosage d'azote, 362.
KOBELL (F. DE). Acide dianique, 361.
KOLBE (H.). Observations électrolytiques, 180. — Constitution de l'acide iséthionique et de la taurine, 132. — Synthèse de l'acide salicylique, 224. —Transformation de l'acide lactique en alanine, 261. — Relations naturelles entre les combinaisons organiques et les combinaisons minérales, 349. — Constitution et basicité de l'acide lactique, 363.
KOLBE (H.) et LAUTEMANN. Acides de la résine de benjoin, 463. — Constitution et basicité de l'acide salicylique, 469.
KRAUT (K.) et AELSMANN. *Voyez* AELSMANN,
KUENDIG (Th.). Action du chlore sur l'aldéhyde valérique, 225.

L.

LALLEMAND (A.). Etudes sur la composition de quelques essences, 89.
LANGLOIS. Iodocyanure de potassium, 292.
LAUTEMANN. Acide phosphorique anhydre, 159.— Préparation de l'iodure d'éthyle, 175. — Non-décomposition de l'acide carbonique par le cuivre au rouge, 163. — Préparation de l'acide lactique, 180. — Transformation de l'acide lactique en acide propionique, 262.
LAVROFF (N.). Oxydes métalliques $Mt^4H^6O^6$ et $Mt^2H^4O^4$, 442.
LENSSEN (E.). Action du protoxyde d'étain sur l'oxyde de cuivre en solution alcaline, 207. — Sels de protoxyde d'étain, 248. — Equivalent du cadmium, 315.
LEROUX (F. P.). Production de l'ozone au moyen d'un fil de platine rendu incandescent par un courant électrique, 158.
LIEBIG (J. DE). Préparation de l'acide tartrique au moyen du sucre de lait et des gommes, 128. — Prétendue réaction acide des muscles, 44. — Transformation du cyanogène en oxamide, 181.
LEIBIUS (H.) et GRIESS. *Voyez* GRIESS.
LIEKE (W.). Cyanure d'allyle, 123. — Action du chlorhydrate d'hydrobenzamide sur l'alcool absolu, 135.
LIMPRICHT (H.). Oxalantine, nouveau dérivé urique, 30.
LIPOWITZ (A.). Séparation et dosage de l'acide phosphorique, 117.
LIST (K.). Minerai de manganèse d'Olpe, 454. — Fonte manganésifère, 453.
LITTLE (G.). Séléniures, 52.
LOEWE (J.). Séparation du sulfate de plomb et du sulfate de baryte, 17, — du peroxyde de fer et de l'oxyde de cuivre par l'ammoniaque, 18. — Dosage de quelques métaux à l'état de sulfures, 18.— Action du zinc sur une solution d'alun, 315. — Oxalate de cuivre, 335.
LOEWENTHAL (J.). Liqueur de Fehling, 60. — Ferrocyanure d'étain et différentes modifications de l'acide stannique, 120. — Transformation de l'oxygène inactif en oxygène actif, 309. — Hydrogène sous haute pression, 311.
LOEWIG (C.). Action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique, 334.
LOEWIG (C.). et HERMANN (M.). Action de l'amalgame de sodium sur le sulfure de carbone, 333.
LOEWIG (C.) et SCHOLZ (M.). Action de l'amalgame de sodium sur un mélange d'iodure d'éthyle et de sulfure de carbone, 331.
LOURENÇO (A. V.). Ether intermédiaire du glycol, 36. — Éthers composés du glycol, 93. — Action des chlorures monobasiques sur le glycol et ses éthers composés, 94. — Séries intermédiaires des composés polyatomiques, 179. — Alcools polyéthylénique, 467.
LUCA (S. DE) et BERTAGNINI. *Voyez* BERTAGNINI.
LUCA (S. DE). Iode atmosphérique, 311. — Fluorure de calcium de Toscane et équivalent du fluor, 459. — Essence du *Citrus Lumia*, 462.
LUBOLT (R.). Permanganate de potasse, 11. — Fermentation du sucre de lait, 41. — Acide tannique en présence de l'éther et de l'eau, 72.
LUNGE (G.). Composition des gaz du cône obscur de la flamme, 59. — Fermentation alcoolique, 374.
LUYNES (V. de). Combinaison de chlorure d'arsenic et d'alcool, 205.

M

MACHUCA (M.). Composition du permanganate de potasse, 316.
MALLET (J. W.). Équivalent du lithium,

Digitized by Google

155. — Azoture de zirconium, 160. — Acide osmieux, 209. — Brewsterite, 287.
MARCEL DE SERRES. Classification des métaux, 2.
MARCET (W.). Excrétine, 276.
MARCHAND (E.) et GIRARDIN. *Voyez* GIRARDIN.
MARGUERITTE et DE SOURDEVAL. Cyanuration du barium et production de l'ammoniaque avec l'azote de l'air, 247.
MENDÉLÉEFF (D). Cohésion moléculaire de quelques liquides organiques.
MÈNE (Ch.). Solubilité des carbonate, sulfate et phosphate de chaux dans les sels ammoniacaux, 339. — Présence du fluor dans les eaux et moyen d'en constater sûrement la présence, 163.
MOELLER (F.) et STRECKER (A.). Acide vulpique, 183.
MOHR. Dosage du fer par réduction du peroxyde, 165.
MOINIER (E.). Détermination des matières organiques des eaux de la Seine, de la Bièvre, etc., 362.
MORELAND. Nouveau composé ammonio-chromique, 209.
MUELLER (H.). Analyse de quelques minéraux, 217. — Acide rosolique, 188. — Notes analytiques, 329.
MUELLER (H.) et WARREN DE LA RUE. *Voyez* WARREN DE LA RUE.
MULDER (E.). L'indigo comme moyen de découvrir le glucose et le sucre de fruits, 219.

N

NAGEL (R.). Combinaisons des radicaux alcooliques, 62.
NICKLÈS (J.). Isomorphisme du bismuth avec l'antimoine et l'arsenic, 206.
NYLANDER. Sels doubles formés par le cyanure de mercure, 324.

O

ODLING (W.). Constitution des silicates et des sels, 45. — Oxydation directe de l'acide chlorhydrique, 158.
OESTEN (F.). Triphylline de Bodenmais, 85.
OSANN. Oxygène et hydrogène actifs, 49. — Emploi du galvanomètre pour reconnaître de petites quantités d'arsenic et d'iode, 58.
OTTO (R.). Action de l'acide sulfureux sur l'hydrobenzamide en présence de l'alcool, 134.

P

PASTEUR (L.). Générations spontanées, 146. — Fermentation alcoolique, 230, 273.
PÉAN DE SAINT-GILLES. Observations sur un mémoire de M. Béchamp relatif aux modifications allotropiques du peroxyde de fer, 248. — Oxydation par l'iode de divers composés du soufre et de l'arsenic, 3.
PERKIN (W. H.) et DUPPA (B. F.). Acide biniodacétique, 296. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide tartrique, 131. — Acide bibromosuccinique et production artificielle de l'acide tartrique, 418.
PERSONNE (J.). Composition des acides du manganèse, 453.
PETTENKOFER. Solubilité des alcaloïdes dans le chloroforme, 432.
PHIPSON (T. L.). Identité du permanganate et du bimanganate de potasse, 161. — Présence de l'aniline dans certains champignons, 346.
PINCUS. Recherche de l'essence de moutarde, 61.
PLAYFAIR. Relations numériques entre la densité des variétés du carbone et son poids atomique, 381.
POTYKA (J.). Feldspath vert de Bodenmais, 13. — Anorthite, 13. — Tyrite, minéral niobifère, 14.

R

RAMMELSBERG. Oxydes du cérium et sulfates jaune et rouge céroso-cériques, 6. — Cérite, 14. — Azotate ammonio-mercureux, 250. — Composition de quelques minéraux rares du Vésuve, 284.
RAUTENBERG (F.). Oxalate de cobalt, de nickel et d'ammoniaque cristallisé, 181.
REBOUL. Éthers du glycide et leurs relations avec les éthers glycériques, 411.
REICH (F.). Faits pour servir à l'histoire du plomb, 114.
REIMANN (A.) et CARIUS (L.). Acide ferrocyanhydrique, 121.
RICHE (A.). Nouvel hydrogène carboné dérivé de l'acide sébacique, 127. — Carbure d'hydrogène dérivé de l'acide œnanthylique, 223.
RIGAULT (A.). Fermentation de l'acide mucique, 229.
ROCHLEDER (F.). Présence de la fraxine dans l'écorce de marronnier d'Inde, 432.
ROLLET (A.). Substances albuminoïdes, 238. — Albuminate de potasse, 307.

Digitized by Google

Rose (G.). Isomorphisme de l'oxyde d'étain, de la silice et de la zircone, 10.
Rose (H.). Différents états de la silice, 4. — Combinaisons de l'hyponiobium, 7. — Silice des hauts fourneaux, 79. — Fluoride hyponiobique, 82. — Attaque des silicates, 16. — Dosage des métaux à l'état de sulfures, 391. — Notices analytiques, 454.
Rossi (A.). Alcool cuminique et trois alcaloïdes qui en dérivent, 465.
Roucher. Sulfate de cuivre bibasique et dérivés, 250.

S

Saint-Edme. Passivité du fer, 452.
Schaeffer (J.). Sel double de l'iodure d'antimoine, 282.
Schafgotsch (E. G.). Dosage de l'acide azotique libre, 17.
Schellbach (P.). Action du stibéthyle sur le sulfocyanure de potassium, 293. — Action du stibéthyle sur l'essence de moutarde, 406.
Scherer. Recherche et dosage du phosphore, 57. — Présence de l'hypoxanthine, de la xanthine et de la guanine dans l'organisme; leucine dans le pancréas, 146.
Scheerer (Th.). Dosage de la magnésie et des alcalis, 59. — Dosage de l'acide titanique, 59. — Nature paramorphique du spreustein, 85.
Scheurer-Kestner. Oxydation des sels ferreux et acétonitrates de fer, 81. — Produits d'oxydation du protochlorure d'étain, 113. — Saponification des corps gras par les carbonates, 477.
Schibler (J. I.). Résine copal. Produit de sa distillation sèche, 191.
Schiff (H.). Recherche et dosage de l'oxyde cuivreux en présence de l'oxyde cuivrique, 88. — Recherche du sucre de raisin, 118. — Densités des corps solides et gazeux à l'état de dissolution, 153. — Changements de volume produits par la dissolution des sels, 153. — Acide phosphoreux, 247. — Hydrate de peroxyde de fer anomal, 248. — Acide antimonique sulfuré, 249. — Nitrobenzine préparée avec l'essence de térébenthine, 270. — Double décomposition, 280.
Schiel. Action de l'acide chloreux sur certaines substances organiques, 190.
Schischkoff (L.). Formule rationnelle de l'acide fulminique, 294.
Schmidt et Stuerzwage. Influence de l'acide arsénieux sur l'élimination des matériaux de l'organisme animal, 152.
Schmitt (R.). Transformation de l'acide tartrique et de l'acide maliqué en acide succinique, 263.
Schneider (R.). Détermination des équivalents; équivalent du manganèse, 1; équivalent du nickel, 2. — Combinaisons antimoniales, 83. — Produit de décomposition de l'azotate d'oxyde de tétréthylammonium, 271. — Iodure d'antimoine, 282. — Iodosulfure de bismuth et d'antimoine, 322. — Combinaison du bismuth avec l'iode et l'oxygène, 323. — Action de l'iode sur le bisulfure d'étain, 323.
Schneider (T. C.). Moyens chimiques et électrolytiques propres à découvrir la présence du mercure, 299.
Schœnbein (C. F.). Polarité chimique de l'oxygène, 155. — Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène, 197, 309. — Dissolution éthérée d'eau oxygénée, 110.
Scholz (M.) et Lœwig. *Voyez* Lœwig.
Schoonbrodt. Transformation du sucre en matières albuminoïdes, 238.
Schroetter (A.). Nouveau moyen de doser les substances organiques dans les eaux, 292.
Schulz et Schwanert. *Voyez* Schwanert.
Schunk. Production de l'acide succinique dans la fermentation du sucre, 75.
Schwanert et Schulz. Dérivés de l'acide mucique et de l'acide pyromucique, 228.
Schweizer. Dissolution de la cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, 142.
Simpson (Maxwell). Action des acides sur le glycol, 33.
Sourdeval (de) et Margueritte. *Voyez* Margueritte.
Staedeler. Recherches sur l'acétone, 22.
Stalhschmidt (C.). Faits pour servir à l'histoire de la strychnine et de la brucine, 135.
Stapff (T. M.). Oxydes de cérium, 318.
Stein. Moyen de reconnaître l'acide nitrique par la voie sèche, 164.
Stokes. Paviine, 236.
Strecker et Moeller. *V.* Moeller.
Strecker (A.). Décomposition de l'alloxane sous l'influence des cyanures, 133.
Strömeyer (A.). Séparation de l'acide titanique et de la zircone du peroxyde de fer, 118.
Struve (H.). Transformation des pyro-

Digitized by Google

phosphates en phosphates ordinaires par voie sèche, 311. — Présence du phosphore dans les fontes et phosphures, 313.
STUERZWAGE et SCHMIDT. *Voy.* SCHMIDT.
SULLIVAN (W. K.). Transformation apparente de la caséine en albumine, 275.
SUTTON. Dosage de l'acide phosphorique, 165.

T

TERREIL (A.). Présence du vanadium dans les argiles de Forges-les-Eaux et de Dreux, 283.
THANN (C. DE) et WANKLYN. *Voyez* WANKLYN.
TISSIER (Ch.). Changements de volume et de densité qu'éprouvent les corps solubles et en particulier les sels dans leur dissolution, 110. — Propriétés du nickel, 112.
TSCHERMAK (P.). Datolithe de Toggiana. 388.
TUSON. Nouvelle forme du chlorure de sodium, 386.
TUTTSCHEFF. Faits pour servir à l'histoire du groupe cétylique, 463.

U

UBALDINI (J.). Combinaisons de la mannite avec la chaux, la baryte et la strontiane, 40.
UFER (C. E.). Azoture de chrome, 80.

V

VOGEL jeune. Chromate d'oxyde de chrome, 55. — Nature chimique de la soie, 76.
VOGEL (A.) et REISCHAUER (C.). Réaction de l'oxyde de cuivre sur les matières protéiques, 378.
VRIJ (DE). Acide quinovique, 265.

W

WALLACE (W.). Équivalent du brome, 154.
WANKLYN (J. A.). Zinc-méthyle, 402.— Synthèse de l'acide acétique, 27.
WANKLYN (J. S.) et DE THANN (C.). Action du zinc sur l'iodure d'éthylène, 65.
WARREN DE LA RUE et MUELLER (H.). Résine du *Ficus rubiginosa* et alcool sycocérylique, 410.
WEBER (R.). Combinaisons du bismuth avec le chlore, le brome et l'iode, 12. — Acichlorure de sélénium et alun d'acide sélénique, 77.
WESELSKY (P.). Acanthite et glaserz, 389.
WEISS (A.) et WIESNER (J.). Présence du fer dans les cellules des plantes, 307.
WHITNEY (F. D.). Production du feldspath orthose par voie humide, 289.
WICKE (W.). Analyse de la carapace du tatou, 348. — Non-solubilité de l'amidon dans l'eau, 42.
WIESNER (J.) et WEISS. *Voyez* WEISS.
WINKLER (A.). Solubilité de la silice dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique, 79.
WISLICENUS (J.) et HEINTZ. *Voy.* HEINTZ.
WITTSTEIN (G. C.). Triphylline de Bodenmais, 85.
WOEHLER (F.). Aluminium battu, 159. — Combinaison de titane et d'aluminium, 160. — Sels d'oxydule d'argent, 251. — Nouvel alcaloïde contenu dans le coca, 373.
WOHLWILL (E.). Acide sélénique et séléniates, 245.
WORMLEY. Réaction de l'atropine, 429. — Réaction de la brucine, 430.
WORONIN (A.). Action du gaz ammoniac sec sur l'anhydride sulfurique, 452.
WREDEN (R.). Dosage volumétrique de l'acide hippurique, 61.
WURTZ (AD.). Synthèse du glycol avec l'oxyde d'éthylène et l'eau, 66. — Bases oxygénées, 67. — Nouvelles recherches sur l'oxyde d'éthylène, 341. — Transformation du gaz oléfiant en acides organiques complexes, 342. — Observations sur la théorie des types, 354. — Recherches sur l'acide lactique, 365. — Combinaisons polysiliciques, 449.

Z

ZININ. Dérivés de l'azoxybenzide, 302.
ZWENGER (C.). Acide chélidoninique, 476.

Digitized by Google

TABLE ANALYTIQUE DES MATIERES

A

ACANTHITE, 389.
ACÉTATES polyéthyléniques, 341.
ACÉTÉNAMINE. Remarques sur sa découverte, 102.
ACÉTONE. Ses produits chlorés, 23. — Divers dérivés, 22. — Sa constitution, 22. — Nouveaux dérivés, 124.
ACÉTONE-AMMONIAQUE, 25.
ACÉTONINE, 25.
ACÉTONITRILE. Sa combinaison avec le cyanure de mercure, 62.
ACÉTONITRATES de fer, 82.
ACIERS et FONTES. Constitution chimique, 453.
ACIDE acétique. Sa synthèse, 27.
— acétonique, 26.
— acétoxybenzamique, 422.
— aldéhydique, 28.
— allophanique, 369.
— alpha-toluique, 184.
— amoxacétique, 96, 299.
— antimonique sulfuré, 249.
— arsénieux. Influence des corps gras sur sa solubilité, 87.—Son influence sur l'élimination des matériaux de l'organisme, 152. — Moyen de le reconnaître par la voie sèche, 164.— Sa présence dans le bioxyde de manganèse, 203, 205.
— azotique. Son dosage dans le salpêtre brut, 330.
— azotique libre. Son dosage, 17.
— bibromosuccinique. Sa transformation en acide tartrique, 418, 420.
— biniodacétique, 296.
— carbohydroquinonique, 32.
— carbonique. Sa non-décomposition par le cuivre pur au rouge, 163.
— carbopyrrolique, 228.
— chélidoninique, 476.
— chénocholalique, 108.
— chloralurique, 191.
— chloreux. Son action sur certaines substances organiques, 190.
— chlorhydrique. Son oxydation directe, 158.
— chloromaléique, 132.
— collique, 378.
— crésotique, 473.
— dianique, 360.
— diéthyldisulfophosphorique, 51.
— diéthylsulfophosphorique, 50.
ACIDE diglycolique, 343.
— diglycoléthénique, 344.
— eugénallophanique, 372.
— éthoxacétique, 96, 299.
— éthylsuccinique, 29.
— ferrocyanhydrique, 121.
— fulminique. Sa formule rationnelle, 294.
— gummique, 104.
— hippurique. Dosage volumétrique, 61.
— homo-anisique, 464.
— iodique. Sa préparation, 203.
— iodobenzoïque, 91.
— iodotoluique, 92.
— iodanisique, 92.
— iséthionique. Sa constitution, 132.
— lactique. Sa préparation, 180. — Sa transformation en alanine, 261. — Sa transformation en acide propionique, 262. — Constitution et basicité, 363. — Nouvelles recherches sur cet acide, 365.
— malique. Sa transformation en acide succinique, 263. — Obtenu par desoxydation de l'acide tartrique, 475.
— métagummique, 104.
— méthoxacétique, 96, 297.
— molybdique. Action sur le curcuma, 330.
— monobromosuccinique. Sa transformation en acide malique, 421.
— mucique. Dérivés, 228. — Sa fermentation, 229.
— naphtylsulfureux, 258.
— nitrique. *Voy.* acide azotique.
— œnanthylique. Carbure d'hydrogène qui en dérive, 223.
— osmieux, 209.
— oxalique, formé avec le chlorure de carbone, 28.
— oxatoluique, 185.
— paramalique, 300.
— paratartrique (racémique). Sa formation avec la dulcine, 345.
— perruthénique, 213.
— phénoxacétique, 96.
— phosphoreux. Sa préparation, 247.
— phosphorique transformé par voie humide en acide pyrophosphorique, 3.— Sa séparation et son dosage, 87, 115, 117. — Son dosage, 164, 165.
— phosphorique anhydre, 159.
— pyromucique. Dérivés, 228.

Digitized by Google

Acide quercétique, 140.
— quinovique, 73, 265.
— rosolique, 188.
— salicylique. Sa synthèse, 224. — Constitution et basicité, 469.
— salylique, 470.
— succinoéthylénique, 179.
— sébacique. Sa décomposition par la baryte, 127.
— sélénique, 245. — Son alun, 77. — Sa préparation, 202.
— silicique. Ses différents états, 4. — Son isomorphisme avec l'oxyde d'étain et la zircone, 10. — Silice des hauts fourneaux, 79. — Sa solubilité dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique, 79.
— silicique gélatineux. Sa dissolution par le carbonate de soude, 329.
— stannique. Ses différentes modifications, 120.
— succinique. Sa formation par réduction des acides tartrique et malique, 263 et 264.
— sulfureux. Ses éthers, 256.
— sulfurique. Sa distillation, 330.
— tannique. Action de l'éther et de l'eau, 72.
— tartrique préparé au moyen du sucre de lait et de la gomme, 128.— Ses propriétés optiques, 131.— Action du perchlorure de phosphore, 131. — Sa transformation en acide succinique, 263, 264.—Sa production artificielle, 418, 420.
— taurochénocholique, 107.
— thiobenzoïque, 187.
— thymotique, 474.
— titanique. Son dosage dans les silicates, 59. — Sa séparation d'avec le peroxyde de fer, 118.
— vanadique. Quelques combinaisons de cet acide, 208.
— vulpique, 183.
Acides amidés. Leur combinaison avec le cyanogène, 182.
— de la résine du benjoin, 468.
— du manganèse. Leur composition, 458.
Acides. Leur action sur les aldéhydes, 18.
Acides organiques (deux nouvelles séries d'), 95.
Acraldéhyde, 294.
Acroléine. Action des acides sur ce corps, 18. — Action du perchlorure de phosphore, 226. — Combinaison avec l'acide acétique anhydre, 227.
Acroléine-ammoniaque, 227.
Albuminate de potasse, 307.
Alcalis. Dosage, 59.
Alcaloïdes nouveaux dégagés pendant la fermentation, 429. — Leur solubilité dans le chloroforme, 432.
Alcool anisique, 265, 464.
— sycocérylique, 410.
— cuminique, 465.
Alcools polyéthyléniques, 66, 467.
Aldéhyde et acide chlorhydrique, 20.
— propionique, 43.
— valérique (action du chlore), 225.
— collique, 378.
Aldéhydes (Action des acides sur les), 18.
Alisonite, 289.
Allophanate de glycol, 370.
— de glycérine, 370.
Alloxane. Sa décomposition par les cyanures, 133.
Allyle. Son trisulfure, 333.
Aluminéthyle, 169.
Aluminium battu, 159. — Sa combinaison avec le titane, 160.
Alumine. Sa séparation d'avec la chaux, 454, — d'avec la magnésie, 455.
Alun d'acide sélénique, 77.
Amide éthyl-lactique, 366.
Amalgame de sodium. Son action sur un mélange d'iodure d'éthyle et de sulfure de carbone, 331, — sur le sulfure de carbone, 333,— sur l'éther oxalique, 334.
Amidon. Non-solubilité dans l'eau, 42. —Action de l'eau sur l'amidon broyé, 304.
Ammoniaque. Sa production avec l'azote de l'air, 247.
— Son action sur l'anhydride sulfurique, 452.
Amylène. Action du sous-chlorure de soufre, 335, — du chloride de soufre, 336.
Amylglycide, 416.
Amylglycérine, 416.
Analyse chimique par les raies du spectre, 437.
Aniline. Sa présence dans certains champignons, 346.
Anisamine primaire, 266.
— secondaire, 266.
Anorthite, 13.
Antimoine. Chlorosulfure, 83. — Chloroxyde, 84.— Iodure, 228 —Iodosulfure, 322.
Arbutus unedo. Composition chimique de ses fruits, 306.
Argent. Sels d'oxydule, 251.— Son dosage, 396.
Arséniate d'argent, 4.
Arsénéthylium. Ses periodures, 255.—
Arsenic. Sa recherche, 17. — Sa recherche à l'aide d'un galvanomètre à iode, 58.
Arsénio-sulfure de nickel ferrifère, 325.

Digitized by Google

Arsenméthylium. Ses periodures, 255.
Arsénites alcalins (Action de l'air sur les), 54. — Action de l'air, 281.
Atropine. Réaction, 429.
Azotate d'oxyde de tetréthylammonium. Produits de sa décomposition, 175, 271.
— ammonio-mercureux, 250.
Azote. Dosage, 253. — Appareil pour son dosage, 362. — Sa recherche dans les substances minérales, 460.
Azoture de chrome, 80.
— de zirconium, 160.
Azoxybenzide. Ses dérivés, 302.

B

Base ammoniaco-ruthénique, 214.
Bases MO. Leur action sur les principaux sesquichlorures, 9.
— oxygénées, 67.
— diatomiques à azote et phosphore, 97.
— dérivées du dibromure d'éthylène, 99.
— dérivées du diiodure de méthylène, 99.
— éthylées et méthylées dérivées des diamines éthyléniques, 99.
— phosphorées, 100.
— diatomiques à phosphore et arsenic, 466.
Batrachite, 285.
Benjoin. Acides qu'il renferme, 468.
Benzoyle. Son sulfhydrate, 187.
Bile d'oie, 106.
Bismuth. Ses combinaisons avec le chlore, le brome et l'iode, 12. — Son isomorphisme avec l'antimoine et l'arsenic, 206. — Iodosulfure, 322. — Combinaison de bismuth, d'iode et d'oxygène, 323.
Boltonite, 284, 288.
Borate de chaux (rhodizite), 86.
Bornite de Dahlonéga, 288.
Brewsterite, 287.
Brome. Son équivalent, 154.
Brucine. Dérivés, 135. — Réactions, 430.
Butyroacétate de glycol, 33.

C

Cadmium. Son équivalent, 315.
Calcium. Sa préparation, 111.
Caméléon organico-minéral, 327.
Camphre du succin, 189.
Caparace du tatou. Analyse, 348.
Carbonate d'alumine de chrome et de fer, 16.
Carbone. Relations numériques entre sa densité et son poids atomique, 381.
Carbure d'hydrogène dérivé de l'acide œnanthylique, 223.
Caséine. Sa transformation apparente en albumine, 275.
Cellulose (sa dissolution cuproammoniacale), 142. — Nouveau réactif de ce corps, 143.
Cérite, 14.
Cérium. Ses oxydes, 6. — Sels céreux, 316. — Platinocyanure, 317.
— (oxydes de), 318. — Leur séparation d'avec l'oxyde de lanthane, 318.
Cétyle. Combinaisons cétyliques, 463.
Chaux. Solubilité du carbonate, du sulfate et du phosphate dans les sels ammoniacaux, 339.
Chromate d'oxyde de chrome, 55.
— d'oxydule d'argent, 251.
Chrome. Son azoture, 80. — Composé ammonio-chromique, 209.
Chloride hyponiobique, 8.
Chlorobenzol. Son identité avec le toluène bichloré, 408.
Chlorosulfure d'antimoine, 83.
Chlorure d'acroléine, 226.
— d'amyle trichloré, 462.
— d'arsenic combiné à l'alcool, 205.
— de carbone, transformation en acide oxalique, 28.
— de chloromaléyle, 132.
— de sodium. Nouvelle forme cristalline, 386.
— d'étain (proto-). Ses produits d'oxydation, 113.
— de soufre combiné au perchlorure d'iode, 78.
— double de ruthénium et de potassium, 212.
— méthylthionique, 257.
— naphtylsulfureux, 259.
Chlorures doubles. Sont-ils des sels? 153
Chrysotile, 327.
Classification des composés organiques fondée sur les relations naturelles qu'offrent ces composés avec les combinaisons minérales, 349.
Cobalt. Sa séparation quantitative d'avec le nickel, 394.
Cocaïne, 373.
Cohésion moléculaire de quelques liquides organiques, 109.
Columbite d'Evigtok, 217.
Combinaisons azotées, 69.
— (sur quelques), 271.
— organiques. Leurs relations naturelles avec les combinaisons minérales, 349.
— polysiliciques, 449.
Composés polyatomiques. Leurs séries intermédiaires, 179.
Contraction produite pendant la dissolution des sels, 110, 153.

Digitized by Google

Copal (résine). Produits de sa distillation sèche, 191.
Corps organo-métalliques. Généralités, 398
Coton-poudre. Son emploi comme filtre, 236.
Créosote, 409.
Cristallisation de quelques sels, 195.
Cristallogénie. Observations cristallogéniques, 281, 383.
Cronstedtite, 252.
Cuivre, son dosage volumétrique, 218.
— Son oxalate, 335.
— Sa présence dans l'eau de Balaruc, 453.
Cuminamines, 465.
Cyanine, 305.
Cyanogène, sa transformation en oxamide, 181. — Sa combinaison avec les acides amidés, 182.
Cyanuration du barium avec l'azote de l'air, 247.
Cyanure de mercure. Sa combinaison avec l'acétonitrile, 62.
— d'allyle, 123.
Cyanure de mercure. Sels doubles, 324.
Cyaphénine, 186.

D

Datolithe de Toggiana, 388.
Davyne, 286.
Densités des corps solides et gazeux à l'état de dissolution, 153.
Dextrine. Ses dérivés nitriques, 478.
Diamylglycérine, 417.
Dianite, 361.
Dianium, 361.
Dibromure d'éthylène. Action de l'ammoniaque sur ce corps, 37.
— d'éthylène-phospharsonium, 467.
Dichlorosulfide d'amylène, 336.
— d'éthylène, 337.
Diethylène-diamine, 37.
Disulfochloride d'amylène, 336.
Dissolution des sels donnant lieu à une contraction, 110, 153.
Dosage de quelques métaux à l'état de sulfure, 181, 391.
Double décomposition, 280.
— des sels démontrée par la diffusion, 382.
Dulcine. Son oxydation par l'acide azotique, 345. — Dérivés nitriques, 478.

E

Eau minérale de Saint-Gottardo, 390.
— oxygénée. *V.* Peroxyde d'hydrogène
Ébullition (recherches sur les points d'), 193.
Électrolyse d'un mélange d'alcool et d'acide azotique, 162.
Épidotes et idocrases. Leur composition, 114.
Équivalents. Leur détermination, 1.
— du manganèse, 1, — du nickel, 2, — du brome, 154, — du lithium, 155.
— (Relations numériques entre les équivalents des corps simples), 194.
Étain. Sels de protoxyde, 248.
— Action de l'iode sur le bisulfure d'étain, 323.
Ether acétoxybenzamique, 424.
— disulfophosphorique, 50.
— iodhydrique. Sa synthèse au moyen du gaz oléfiant, 174. — Sa préparation, 175.
— lactique, 365.
— lactobutyrique, 367.
— œnanthique, 302.
— sulfureux (nouvel), 122.
— sulfureux, 256.
— naphtylsulfureux, 259.
Essence d'anis. Action de l'iode, 64.
— de *Citrus Lumia*, 462.
— de moutarde, sa recherche, 61.
— de rue, 125.
— de térébenthine, ses isomères, 63.
— de térébenthine, ses propriétés oxydantes, 267.
Essences (études sur la composition de quelques), 89, — de *Dryabalanops camphora*, 89, — de camphre, 90, — de romarin, 90, — d'aspic, 91, — de lavande, 91.
Ethylamylglycérine, 417.
Éthylène-diamine, 37. — Ses dérivés éthyliques, 39.
Éthylène. Sa combinaison directe avec l'acide iodhydrique, 174.
— Action du chloride de soufre, 336, 340.
— son oxyde, 340.
— Sa transformation en acides organiques complexes, 342.
Éthylglycide, 416.
Éthylglucose, 428.
Éthylglycérine, 417.
Excrétine, 276.

F

Fehling (liqueur de), 60.
Feldspath vert de Bodenmais, 13.
— orthose. Sa production par voie humide, 289.
Fer. Sa présence dans les cellules végétales, 307.
— Son dosage volumétrique par réduction du peroxyde, 165.
— hydrate de peroxyde anomal, 248.
— titrage des solutions de fer, 252.

Digitized by Google

Fer titané, 389.
— sa passivité, 452.
Fergusonite, 15.
Fermentation alcoolique, production de l'acide succinique, 75.
— alcoolique, 230, 273, 374.— Équation de cette fermentation, 231.
Ferrocyanure d'étain, 120.
— de potassium. Sa fabrication, 406.
Flamme, (composition des gaz du cône obscur de la), 59.
Fluor. Moyen de constater sa présence dans les eaux, 163.
— Son équivalent, 459.
Fluorhydrate d'ammoniaque comme moyen d'attaquer les silicates, 16.
Fluoride hyponiobique, 82.
Fluorure d'hyponiobium et de potassium, 83.
— d'hyponiobium et de sodium, 83.
— mercureux, 387.
— de calcium de Toscane, 459.
Fonte manganésifère, 453.
Fontes et aciers. Constitution chimique, 453.
Fraxine. Sa présence dans l'écorce de marronnier d'Inde, 432.
Fuchsine. Sa génération, 237.

G

Gaz. Leur décomposition par les hautes températures de l'étincelle électrique, 241.
Générations spontanées, 146.
Glaserz, 389.
Glucosane, 479.
Glucose. Sa recherche, 118.— Sa solubilité dans l'alcool, 373.
Glucoses stéarique, butyrique, 427.
— Acétique, benzoïque, 428.
Glycide. Ses éthers, 411.
— chlorhydrique, 412.
— bromhydrique, 413.
— iodhydrique, 413.
— dichlorhydrique, 414.
— dibromhydrique, 414.
— chlorhydrobromhydrique, 414.
Glycol. Son butyroacétate, 33. — Sa chlorobutyrine, 33.— Action des acides sur ce corps, 33. — Action de l'acide iodhydrique, 34, — de l'acide acétique anhydre, 35. — Son éther intermédiaire, 36. — Ses éthers composés, 93.
— acétoiodhydrique, 35.
— monacétique, 93.
— monobutyrique, 93.
— monovalérique, 93.
— divalérique, 93.
— acétobutyrique, 94.
— acétovalérique, 94.
—Action des chlorures monobasiques, 94
— succinique, 179.
Gomme. Dérivé nitrique, 478.
Gommes. Leur composition et leur mode de production, 104.
Guanine. Sa présence dans l'organisme, 146.
Gutta-percha. Son analyse élémentaire, 192.

H

Haüyne, 285.
Hexaméthylénamine, 426.
Hislopite, 56.
Hoernesite, 286.
Huiles. Leur oxydation spontanée, 433,
Humboldtdilithe, 285.
Huntérite, 56.
Hydrate de peroxyde de fer anomal, 248.
— d'oxyde de disulfamylène, 338.
Hydrobenzamide. Action de l'acide chlorhydrique, 69. — Action de l'acide sulfureux en présence de l'alcool, 134. — Action de son chlorhydrate sur l'alcool absolu, 135.
Hydrocarbures du naphte, 176.
Hydrogène actif, 49.
— sous haute pression, 311.
— carboné dérivé de l'acide sébacique, 127.
Hydrogènes carbonés du pétrole, 461.
Hypermanganate de potasse. *Voy.* Permanganate de potasse.
Hyponiobium. Ses combinaisons, 7. — Son fluoride, 82.
Hyposulfite de soude. Son action sur le sulfate de chaux et sur les ferrocyanures et ferricyanures, 312.
Hypoxanthine. Sa présence dans l'organisme, 146.

I

Idocrases et épidotes. Leur composition, 114.
Indican (matière génératrice de l'indigo). Sa présence dans le sang et dans l'urine, 239.
Indigo. Sa présence dans une su eu, 274.
Iodacétine du glycol, 35.
Iode. Son action sur divers composés du soufre et de l'arsenic, 3. — Sa recherche à l'aide du galvanomètre, 58. — Son action sur le bisulfure d'étain, 323.
— atmosphérique, 110, 311.
Iodocyanure de potassium, 292.
Iodoforme. Son action sur le sulfocyanure de potassium, 68. — Son action sur la triéthylphosphine, 100.

Digitized by Google

Iodosulfures de bismuth et d'antimoine, 322.
Iodure d'antimoine. Son isomorphisme avec l'iodure de bismuth, 282. — Sels doubles d'iodure d'antimoine, 282.
— d'éthyle. Sa préparation, 175.
— d'éthylène. Action du zinc, 65.
— triphosphonique, 101.
Isomérie des combinaisons organiques, 408.
Isomorphisme de l'oxyde d'étain, de la silice et de la zircone, 10.
— de l'iodure d'antimoine avec l'iodure de bismuth, 282.
Isonitro-azoxybenzide, 303.

K

Konite, 325.

L

Lactaméthane, 366.
Lait. Ses principes constituants, 346. — Son analyse (essais de lait), 347.
Lanthane. Sulfate, 321.
— Platinocyanure, 321.
— Oxalate, 321.
— Succinate, tartrate, citrate, benzoate, hippurate, acétate, 322.
Latex et Cambium. Constitution chimique, 480.
— albumineux, 480.
Légumine. Ses produits d'oxydation, 43.
Leucine dans le pancréas, 152.
Lévulosane, 479.
Levure, 234.
Lithium. Son équivalent, 155.

M

Magnéséthyle, 169.
Magnésie. Son dosage, 59. — Sa séparation d'avec les alcalis, 117.
Manganèse. Son équivalent, 1. — Son dosage, 457.
— Minerai de manganèse d'Olpe, 454.
— Séparation de l'oxyde manganeux d'avec l'alumine, 457, — d'avec la magnésie, 457, — d'avec la chaux, 458, — d'avec l'oxyde ferrique, 458.
— (sesquioxyde de). Nouveau mode de production, 1.
Mannite. Ses combinaisons avec les terres alcalines, 40.
Matières albuminoïdes, 238. — Relations avec les matières amyloïdes, 308. — (Action du permanganate de potasse sur les), 42. — Leurs produits d'oxydation, 43.
— colorantes végétales, 145, 305.
— protéiques. Réaction de l'oxyde de cuivre, 379,
Mélampyrite, 103.
Mercure. Solubilité des précipités mercuriels dans les sels à bases alcalines, 218. — Sa recherche par voie électrolytique, 290. — Sels doubles formés par son cyanure, 324. — Fluorure mercureux, 387.
Métacroléine, 18.
Métaux. Leur classification, 2.
Méthylbrucine, 138.
Méthylstrychnine, 136.
Minéraux du Chili, 216.
Moelle épinière et nerfs. Leur réaction au papier, 379.
Molybdate (quadri-) d'ammoniaque, 112.
Molybdène. Oxysulfure combiné au sulfure d'ammonium, 54.
— composé de molybdène avec le chlore et le fluor, 386.
Monticellite, 284.
Muscles. Leur prétendue réaction acide, 43, 44.

N

Naphte. Hydrocarbures qu'il renferme, 176.
Naphtylthionamide, 260.
Nickel. Son équivalent, 2. — Propriétés de ce métal, 112. — Sa séparation quantitative d'avec le cobalt, 394.
Nitrate d'argent. Sa préparation, 55.
Nitro-azoxybenzide, 303.
Nitrobenzine préparée avec l'essence de térébenthine, 270.
Nitropétroldiamine, 177.
Noséane, 286.

O

Oxalane, 133.
Oxalantine, nouveau dérivé urique, 30.
Oxalate de cobalt, de nickel et d'ammoniaque cristallisé, 811.
Oxaluramide, 133.
Oxamide. Formée à l'acide du cyanogène, 181.
Œnocyanine, 306.
Oléfines. Dérivés, 339.
Organes électriques et muscles. Leur réaction au papier, 380.
Oxybromures nouveaux, 9.
Oxychlorure d'aldéhyde, 20.
Oxychlorures nouveaux, 8.
Oxydations lentes, 198.
Oxyde ceroso-cérique, ses sulfates jaune et rouge, 6.
— cuivreux, sa recherche et son dosage en présence de l'oxyde cuivrique, 88.
— d'amylène, 126.
— de carbone. Sa combinaison avec le potassium, 253.

Digitized by Google

Oxyde de chrome de Faymont, 15.
— de cuivre, sa forme cristalline, 12.
— de mercure et oxyde d'antimoine combinés naturellement, 215.
— de fer et de cuivre, séparés par l'ammoniaque, 18.
— d'étain, isomorphe avec la silice et avec la zircone, 10.
— d'éthylène, action de l'eau, 66.
— d'éthylène, 340. — Sels basiques, 341. — Ses propriétés basiques, 342.
— de zinc, séparation d'avec l'oxyde ferrique, 459.
— manganeux, sa séparation d'avec l'alumine, 457, — d'avec la magnésie, 457, — d'avec la chaux, 458, — d'avec l'oxyde ferrique, 458.
Oxydes métalliques $Mt^4H^6O^6$ et $Mt^2H^4O^4$ 442.
Oxygène actif, 49.
— sa polarité chimique, 155. — Positif et négatif, 155.
— remarques sur sa polarisation, 198.
— inactif, sa transformation en oxygène actif, 309.
Oxyiodide d'hydrure de benzoyle, 21.
Ozone, sa production au moyen d'un fil de platine rendu incandescent par un courant électrique, 158. — Son absence dans l'essence de térébenthine oxydée, 204.
Ozonides et Antozonides, 198.

P

Parabenzol, 63.
Passivité du fer, 452.
Paviine, 236.
Perchlorure de phosphore. Son action sur les acides arsénieux et arsénique, 4.
Peridot, 284, — blanc, 284.
Periodures d'arsénéthylium et d'arsenméthylium, 255.
Permanganate de potasse. Ses solutions aqueuse et alcoolique, 11. — Son action sur les matières albuminoïdes, 42. — Sa combinaison avec le manganate, 161. — Identique au bimanganate, 161. — Sa composition, 316. — Son emploi pour la détermination des matières organiques dans les eaux, 362.
Peroxyde d'hydrogène. Sa dissolution éthérée, 110. — Réactifs les plus sensibles pour découvrir sa présence, 196. — Sa formation avec l'eau et l'oxygène ordinaire au contact de certains métaux, 197. — Sa formation par l'oxydation lente de certains métaux en présence de l'eau, 309.
Peroxyde de fer hydraté anomal, 248.
— Modifications allotropiques, 248. — Son emploi pour les incinérations, 330. — Sa séparation d'avec la chaux et la magnésie, 456, — d'avec l'oxyde manganeux, 458, — d'avec l'oxyde de zinc, 459.
Pétrole, hydrogène carboné du naphte. — Ses dérivés, 176, 461.
Phloroglucine, 139.
Phosphate de chaux cristallin. Sa présence fréquente dans l'urine humaine, 435.
Phosphore. Sa recherche et son dosage dans les cas d'empoisonnement, 57.
— Sa présence dans les fontes, 313.
— Son dosage dans les minerais de fer, 328.
Phosphures de fer, de nickel, de manganèse, 313.
Phyllocyanine, 144.
Phylloxanthine, 144.
Phylloxanthéine, 144.
Phillyrine. Sa constitution chimique, 477.
Phillygénine, 478.
Pinacone, 22.
Platine. Sa solubilité dans l'eau régale, 114.
Platino-cyanures, 220.
— de cérium, 317.
— de lanthane, 321.
Plomb. Densité et alliages, 114.
Polarisation de l'oxygène, 198.
Polarité chimique de l'oxygène, 155.
Potassium. Combinaison avec l'oxyde de carbone, 253.
Propylène chloré. Dérivé de l'acétone, 125.
Protéine (cristaux de) dans la pomme de terre, 433.
Protoxyde d'étain. Son action sur l'oxyde de cuivre en solution alcaline, 207.
Prussiate jaune. Sa fabrication, 406.
Putréfaction, 237.
Pyrophosphates. Leur transformation par voie sèche en phosphates ordinaires, 311.

Q

Quadricarbure d'hydrogène et dérivés, 222.
Quadrimolybdate d'ammoniaque, 112.
Quercitrin, 139.
Quercétine, 141.
Quinonique (recherches sur le groupe), 32.
Quinovine, 73.

R

Radicaux alcooliques. Leurs combinaisons (historique), 62.

Digitized by Google

Radicaux organo-métalliques, 167.
Raies du spectre. Application à l'analyse chimique, 437.
Résine copal, 191.
— de gaïac, 74.
— du *Ficus rubiginosa*, 410.
Rhodizite ou borate de chaux, 86.
Ruthénium, 211. — Chlorure double de ruthénium et de potassium, 212. — Acide perruthénique, 213. — Base ammoniaco-ruthénique, 214.

S

Saccharides, 427.
Saponification des corps gras par les carbonates, 477.
Sarcolithe, 285.
Saumure de hareng. Son analyse, 119.
Séléniates, 202, 245, 385.
Sélénium (acichlorure de), 77.
Séléniures (sur quelques), 52.
Sels. Leur constitution, 45. — Préparation et cristallisation de quelques sels, 195. — Leur double décomposition démontrée par la diffusion, 382. — Changements de volume et de densité qu'ils éprouvent dans leur dissolution, 110.
Serpentine de Sala, 327.
Sesquistanméthyle. Ses combinaisons, 173, 174.
Silicates. Leur attaque par le fluorhydrate d'ammoniaque, 16. — Leur constitution, 45.
— de Frankenstein, 326.
Silice. *Voyez* Acide silicique.
Silicium. Poids atomique, 449. — Combinaisons polysiliciques, 449.
Sodalithe, 285.
Soie. Sa nature chimique, 76.
Solanine. Sa formule, 102.
Soufre. Sa substitution à l'oxygène dans l'acide phosphorique, 50.
Spectre. Analyse spectrale, 437.
Spreustein. Sa nature paramorphique, 85.
Stannéthyle, 169.— Ses combinaisons, 170.
Stanméthyle, 172. — Ses combinaisons, 172, 173.
Statique chimique (de quelques phénomènes de), 10.
Stibéthyle. Son action sur le sulfocyanure de potassium, 293.— Son action sur l'essence de moutarde, 406.
Stibéthyles et Stibméthyles, 405.
Strontiane. Sa séparation d'avec la chaux, 456.
Strychnine. Dérivés, 135.
Substances albuminoïdes. *Voy.* Matières albuminoïdes.
Substitution (Nouveau mode de), 91.
Succinate de soude. Son électrolyse, 180.
— de cétyle, 464.
Sucre. Son dosage dans l'urine, 219. — Possibilité de sa transformation en matières albuminoïdes, 238. — Sa formation dans le foie, 435.
— de canne. Sa fermentation glucosique, 272.
— de lait. Sa fermentation, 41. — Sa transformation en acide tartrique, 128.
— de raisin. Sa recherche, 118.
Sucres. Leurs combinaisons avec les acides, 427.
Sulfate de cuivre bibasique et dérivés, 250.
— de plomb. Sa séparation d'avec le sulfate de baryte, 17.
Sulfates céroso-cériques, 6.
— doubles de protoxyde de cérium, 317.
Sulfhydrate de benzoyle, 187.
Sulfure de carbone. Action de l'amalgame de sodium, 333. — Action de l'amalgame de sodium en présence de l'iodure d'éthyle, 331.
— de mercure pseudomorphique, 217.
Sulfures. Dosage des métaux à l'état de sulfures, 18, 391.
— doubles de fer et de cuivre, 162.

T

Tatou. Analyse de sa carapace, 348.
Taurine. Sa constitution, 132.
Titane. Sa combinaison avec l'aluminium, 160.
Titrage des solutions de fer, 252.
Toluène, 408.
— bichloré. Son identité avec le chlorobenzol, 408.
Triazohexaméthylénamine, 426.
Trichlorure de chlorosalyle, 471.
Triéthylnitropétroldiamine, 178.
Triéthylène-diamine, 37.
Triéthylamine. Son action sur le dibromure d'éthylène et le diiodure de méthylène, 99.
Triméthylamine. Son action sur le dibromure d'éthylène et le diiodure de méthylène, 99.
Trinitropétrole, 176.
Triphosphonium (combinaisons dérivées d'un), 101.
Triphylline de Bodenmais, 83.
Triplite de Peilau, 326.
Trisulfure d'allyle, 333.
Tyrite, minéral niobifère, 14.
Tyrosine. Produits d'oxydation, 376.
Tungstate d'oxydule d'argent, 251.

Digitized by Google

TYPES (observations sur la théorie des), 354.

V

VANADIUM. Sa présence dans les argiles de Forges-les-Eaux et de Dreux, 283.
VOLUME (loi du) des combinaisons liquides, 277.

W

WHITNEYITE, 287.

X

XANTHINE, 145. — Sa présence dans l'organisme, 146.

Z

ZINC. Son action sur une solution d'alun, 315.
ZINC-MÉTHYLE. Sa préparation, 402.
ZIRCONE, isomorphe avec la silice et l'oxyde d'étain, 10. — Sa séparation d'avec le peroxyde de fer, 118.
ZIRCONIUM. Son azoture, 160.

FIN DE LA TABLE.

PARIS, TYP. DE PILLET FILS AINÉ, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5.

Digitized by Google

ERRATA du tome II du RÉPERTOIRE.

Page 4, dans l'équation, *au lieu de* PO^2Cl^3, *lisez* $5PO^2Cl^3$.

Page 36, *au lieu de* $\left.\begin{matrix}\cancel{S^2}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$ et $\left.\begin{matrix}\cancel{S^2O^2}\\\cancel{S^2O^2}\\H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^3$, *lisez* $\left.\begin{matrix}\cancel{S}\,O^2\\H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$ et $\left.\begin{matrix}\cancel{S}\,O^2\\\cancel{S}\,O^2\\H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^3$.

Page 48, ligne 4 en remontant, *au lieu de* Cu^2HCO^4, *lisez* Cu^3HCO^4.

— ligne 6 en remontant, *au lieu de* $Cu^6O^2C^7,H^2O$, *lisez* $Cu^6C^2O^7,H^2O$.

Page 61, dans l'équation, *au lieu de* (C^6H^5,C^2AzS), *lisez* (C^6H^5,C^2AzS^2).

Page 71, lig. 3, *au lieu de* $C^{42}H^{16}Az^2,HCl,PlCl^2$, *lisez* $C^{42}H^{16}Az^2,HCl,PtCl^2$.

Page 113, dans la 1re équation du mémoire de M. Scheurer-Kestner, *au lieu de* AzO^2, *lisez* $2AzO^2$.

Page 122, dans l'équation, *au lieu de* $-Cy^{18}Fe^6Fe^8$, *lisez* $+Cy^{18}Fe^6Fe^8$.

Page 125, ligne 5, *au lieu de* $C^6H^4ClBr^2$, *lisez* $C^6H^5ClBr^2$.

Page 129, ligne 9 en remontant, *au lieu de* $C^{12}A^{13}AzO^{16}$, *lisez* $C^{12}H^{13}AzO^{16}$.

Page 184, ligne 3, *au lieu de* $C^{68}H^{13}KO^{10}+2HO$, *lisez* $C^{38}H^{13}KO^{10}+2HO$.

Page 187, ligne 3, dans l'équat., *au lieu de* KO,C^2AzO, *lisez* $3(KO,C^2AzO)$.

Page 200, dans les 3 premières équations, *au lieu de* $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, *lisez* $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

— dans la 3e équation, *au lieu de* $\left.\begin{matrix}H^3O^3\\H\end{matrix}\right\}+O^9$, *lisez* $H^5O^5+O^7$.

— dans la 4e équation, *au lieu de* $6\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right.+12$, *lisez* $6\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right.+O^{12}$.

Page 262, dans la première équation, *au lieu de* $C^6H^7Cl(C^4H^5)O^4$, *lisez* $C^6H^4Cl(C^4H^5)O^4$.
Éther chloropropionique. Éther chloropropionique.

Page 262, dans la 2e équation, *au lieu de* $AzHCl$, *lisez* AzH^4Cl.

Page 327, *au lieu de* S. Fournet, *lisez* J. Fournet.

Page 424, dans la 3e équation, *au lieu de* $C^9H^9Az^2O^3$, *lisez* $C^9H^9AzO^3$.
Acide acétoxybenzamique. Acide acétoxybenzamique.

— *au lieu de* acide nitrobenzoïque $C^7H^4(AzO^2)O^2$, *lisez* $C^7H^5(AzO^2)O^2$.

Digitized by Google

Digitized by Google

41c
554

Digitized by Google

COUNTWAY LIBRARY
HC 1JIE

Digitized by Google

Digitized by Google